

## Ca<sup>2+</sup>掺杂堇青石陶瓷的微波介电及力学性能

周士杰<sup>1</sup>, 王 峰<sup>2</sup>, 贺智勇<sup>1,2</sup>, 王晓波<sup>2</sup>

(1. 钢铁研究总院, 北京 100081; 2. 中国钢研科技集团有限公司, 北京 100081)

**摘 要:** 采用溶胶凝胶法制备得到系列 Ca<sup>2+</sup>掺杂堇青石((Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>)陶瓷粉体, 研究 Ca<sup>2+</sup>取代 Mg<sup>2+</sup>对堇青石陶瓷的烧结特性、结构组成、微波介电性能及力学性能的影响。结果表明, Ca<sup>2+</sup>的引入会提升粉体的烧结活性, 能够有效促进样品的致密化烧结。当  $x \leq 0.1$  时, Ca<sup>2+</sup>会全部进入堇青石结构中形成固溶体, 为单一  $\alpha$ -堇青石相; 当  $x > 0.1$  时, 检测到有钙长石相的存在。Ca<sup>2+</sup>取代 Mg<sup>2+</sup>能有效降低堇青石陶瓷的介电常数, 提高品质因数、谐振频率温度系数及断裂韧性。当  $x=0.1$  时, (Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> 陶瓷获得最优性能, 介电常数为 4.61, 品质因数为 9 949 GHz, 谐振频率温度系数为  $-26 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , 断裂韧性为  $4.76 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

**关键词:** 堇青石陶瓷; 掺杂; 微波介电; 断裂韧性

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1542-06

网络出版时间: 2022-05-31



## Microwave Dielectric and Mechanical Property of Cordierite Ceramics by Ca<sup>2+</sup> Doping

ZHOU Shijie<sup>1</sup>, WANG Feng<sup>2</sup>, HE Zhiyong<sup>1,2</sup>, WANG Xiaobo<sup>2</sup>

(1. Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China;

2. ChinaChina Iron & Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China)

**Abstract:** A series of Ca<sup>2+</sup>-doped cordierite ((Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>) ceramic powders were prepared by a sol-gel method. The effect of the substitution of Ca<sup>2+</sup> for Mg<sup>2+</sup> of cordierite ceramics on the sintering properties, structural characteristics, microwave dielectric properties and fracture toughness was investigated. The results show that the introduction of Ca<sup>2+</sup> can improve the sintering activity of the powder, thus improving the density of the sample and the sintering densification. The single  $\alpha$ -cordierite phase is obtained in the range of  $0 < x \leq 0.1$  because Ca<sup>2+</sup> is doped into the cordierite structure to form the solid solution. When the  $x$  value is larger than 0.1, an anorthite phase appears. The dielectric constant of cordierite ceramic decreases, and the quality factor, the temperature coefficient of frequency and fracture toughness improve when Mg<sup>2+</sup> substitutes for Ca<sup>2+</sup>. The optimum performance of (Mg<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> ceramic is obtained when the  $x$  value is 0.1, i.e., the dielectric constant of 4.61, the quality factor of 9949GHz and the temperature coefficient of frequency of  $-26 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ , and the fracture toughness of  $4.76 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ .

**Keywords:** cordierite ceramic; doping; microwave dielectric; mechanical properties

随着无线电微波通讯技术的发展, 高数据传输率的无线通信和用于预碰撞安全系统的雷达等领域都需要具有较低介电常数的陶瓷材料作为微波谐振器、滤波器和衬底。要实现信号的快速传输就需要具有低介电常数( $\epsilon_r$ )、低能量损失的高品质因子( $Q \times f$ )

以及热稳定性良好的近零谐振频率温度系数( $\tau_f$ )的介质材料<sup>[1-4]</sup>。研究表明, 与其他低介电常数陶瓷如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[5]</sup>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[6]</sup>, MgTiO<sub>3</sub><sup>[7]</sup>相比, 以 O—Si—O 共价键为主的硅酸盐陶瓷, 更适合在微波和毫米波的环境下应用<sup>[8]</sup>。

收稿日期: 2022-02-25。 修订日期: 2022-03-21。

基金项目: 国家科技重大专项项目(2013ZX02104)。

第一作者: 周士杰(1997—), 男, 硕士。

通信作者: 贺智勇(1970—), 男, 正高级工程师。

Received date: 2022-02-25. Revised date: 2022-03-21.

First author: ZHOU Shijie (1997—), Master.

E-mail: 775155570@qq.com

Correspondent author: HE Zhiyong (1970—), male, Professorate senior Engineer.

E-mail: hezhizhong@cisri.com.cn

堇青石陶瓷是典型的硅酸盐陶瓷( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ), 具有较低的热膨胀系数( $1.5 \sim 2.0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  ( $25 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ )), 良好的化学稳定性、高电阻率( $>10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ )、较低的介电常数( $\epsilon_r=6$ )以及近零的谐振频率温度系数( $\tau_f=-32 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )<sup>[8-10]</sup>等优良特性。然而, 堇青石作为微波介质陶瓷, 仍受限于其品质因数较低、谐振频率温度系数较大、介电常数相比于超高频波段使用需求仍较高、烧结温度范围窄、烧结温度高、断裂韧性较差、器件服役周期短等问题。由于堇青石具有六元环结构, 通过取代  $\text{Mg}^{2+}$ , 使掺杂元素进入到 $[(\text{Si}_4\text{Al}_2)\text{O}_{18}]$ 六元环结构中, 使六元环及其通道产生畸变, 提高结构的各向同性, 改善六元环结构对称性, 进而可以实现对其显微结构及介电性能进行调控。Terada M 等<sup>[11]</sup>研究发现  $\text{Ni}^{2+}$  取代  $\text{Mg}^{2+}$  使  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  堇青石陶瓷介电常数上升, 品质因数先升高后降低, 谐振频率温度系数会随着  $x$  值的增加而降低, 当  $x=0.1$  时,  $\epsilon_r$  最低为 6.1; 吴松等<sup>[12]</sup>研究发现少量  $\text{La}^{3+}$  的加入使  $(\text{Mg}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18+x}$  堇青石陶瓷的介电常数升高, 谐振频率温度系数先升高后降低, 当  $x=0.1$  时  $\tau_f$  由  $-32 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  提高至  $-20.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ; 王阔毅等<sup>[13]</sup>研究发现掺杂  $\text{Y}^{3+}$  能使陶瓷晶体结构得到改善的同时, 还能起到细化晶粒、使晶粒分布均匀的作用,  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18+x}$  陶瓷介电常数与品质因数先升高后降低, 谐振频率温度系数逐渐上升, 当  $x=0.25$  时,  $\epsilon_r$  最低为 5.9。由此可见, 引入合适的掺杂元素并优化添加量是对其性能调控关键。 $\text{Ca}^{2+}$  是常见的碱土金属元素之一, 且关于  $\text{Ca}^{2+}$  取代  $\text{Mg}^{2+}$  对堇青石陶瓷微波介电性能及断裂韧性影响的研究相对较少。因此, 开展  $\text{Ca}^{2+}$  取代  $\text{Mg}^{2+}$  对堇青石陶瓷微波介电性能及力学性能影响的研究具有较好的理论应用价值。

当前对于堇青石微波介质陶瓷而言主要是采用固相合成法进行制备的, 即将原料进行机械混合成型后于高温下烧结而成。该法制备的陶瓷存在组分不均匀、纯度不高等问题, 同时在合成过程中可能生成第二相  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{18}$ , 也会对微波介电性能及力学性能产生不利影响<sup>[14]</sup>。溶胶凝胶法是一种粉体制备工艺, 所得粉体具有粒度分布均匀<sup>[15]</sup>、反应活性高等优点<sup>[16]</sup>, 同时可以实现粉体原料中各化学组分的均匀分布, 可有效避免成型后烧结过程中杂相生成的问题, 进而实现组份相对均匀的高纯堇青石陶瓷的制备<sup>[17]</sup>。

本工作采用溶胶凝胶工艺制备  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$

陶瓷粉体, 成型烧结后得到系列  $\text{Ca}^{2+}$  掺杂堇青石陶瓷, 研究了  $\text{Ca}^{2+}$  掺杂对堇青石陶瓷显微结构及物相的影响, 探讨了不同的掺杂量对堇青石陶瓷微波介电性能及力学性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 原料

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、硅酸四乙酯 (TEOS)、无水  $\text{CaCl}_2$ 、无水乙醇、氨水均为分析纯。PVA-1750 溶液质量分数为 5%, 去离子水。

### 1.2 样品制备

依据表 1 中分子式  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  理论配比精确称取无机盐、TEOS 分别于去离子水与无水乙醇中充分溶解, 然后将 2 种溶液混合均匀后使用氨水调节其  $\text{pH}=7$ , 再缓慢搅拌、回流, 陈化 12 h 后, 形成凝胶。将所得凝胶置于烘箱内充分干燥后破碎, 于  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  进行煅烧得到粉体, 再进行研磨、过 60 目筛(筛孔尺寸为  $250 \mu\text{m}$ ), 然后添加 PVA-1750 溶液(每 3 g 粉体添加 1 mL)混合均匀后进行干压预成型再于  $200 \text{ MPa}$  条件下冷等静压成型得到坯体。将所得坯体于设定温度烧结( $1150 \sim 1450 \text{ }^\circ\text{C}$ )保温 2 h 后自然随炉冷却得到堇青石陶瓷样品, 将其研磨抛光后进行性能测试。

表 1  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  陶瓷组成  
Table 1 Composites of  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$

| $x$  | Chemical formula                                                          |
|------|---------------------------------------------------------------------------|
| 0    | $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$                          |
| 0.05 | $(\text{Mg}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ |
| 0.10 | $(\text{Mg}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$   |
| 0.15 | $(\text{Mg}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ |
| 0.20 | $(\text{Mg}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$   |
| 0.25 | $(\text{Mg}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ |

$x$ —Mole fraction.

### 1.3 样品表征

依据 Archimedes 原理, 采用煮沸法测定烧结样品的体积密度。采用 X 射线衍射仪(D8 Advance, Bruker)测定烧结样品的物相组成, 电压 40 kV, 电流 30 mA, Cu 靶  $K_\alpha$  线( $\lambda=0.15418 \text{ nm}$ ), 扫描速率为  $2(^\circ)/\text{min}$ 。采用扫描电子显微镜(Quanta FEG 650)观察烧结样品的显微结构。

采用 Hakki-Collemon 介质谐振腔法, 使用矢量网络分析仪(Anglient E5071C)、谐振腔夹具、高低温试验箱测试样品的介电常数、品质因数及在  $25 \sim$

85 °C 的中心谐振频率, 其中, 测试频率为 12~13 GHz。按式(1)进行谐振频率温度系数计算<sup>[18]</sup>:

$$\tau_f = (f_{85} - f_{25}) / (f_{25} \times 60) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad (1)$$

式中:  $f_{85}$ 、 $f_{25}$  分别为 85 °C 和 25 °C 的陶瓷中心谐振频率。

依据式(2), 采用压痕法计算陶瓷断裂韧性<sup>[19]</sup>, 其中测试载荷为 9.8 N。

$$K_{IC} = 0.015 \times (a/l)^{1/2} \times (E/H)^{2/3} \times (P/c^{3/2}) \quad (2)$$

式中:  $E$  为弹性模量, 单位 GPa;  $H$  为 Vickers 硬度, 单位 GPa;  $P$  为载荷, 单位 N;  $a$  为压痕对角线半长, 单位 mm;  $l$  为压痕裂纹长度, 单位 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烧结性能

图 1 为不同  $x$  值对  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  陶瓷体积密度的影响。由图 1 可以看出, 随着  $x$  值的增加, 样品烧结致密化温度逐渐降低, 当  $x=0.25$  时, 所得样品体积密度最大为  $2.52 \text{ g/cm}^3$ , 此时烧结温度为  $1175 \text{ } ^\circ\text{C}$ , 这表明  $\text{Ca}^{2+}$  的引入能有效降低堇青石陶瓷致密化烧结温度。在烧结过程中,  $\text{Ca}^{2+}$  会进入堇青石晶格中形成固溶体, 导致晶格结构发生畸变, 使其处于高能态的活化状态, 有助于烧结进行<sup>[20]</sup>。对于固定  $x$  值, 随着烧结温度的增加, 样品体积密度先增加后减小, 主要是由于随着烧结温度的升高, 样品气孔逐渐减少, 致密化程度提高, 再随着烧结温度的增加, 会出现过烧现象, 导致样品体积密度降低。

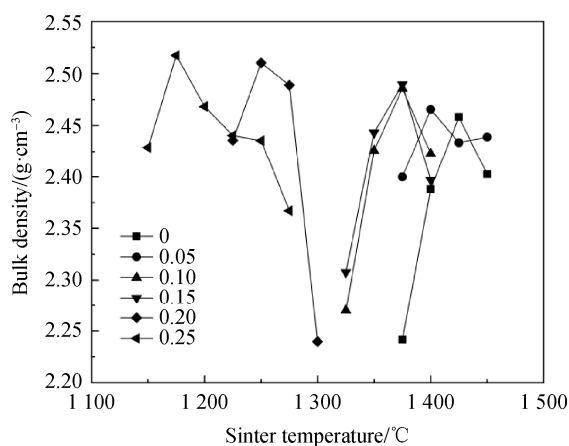


图 1  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  陶瓷的体积密度  
Fig. 1 Bulk density of  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  ceramics

### 2.2 物相及显微结构

图 2 为不同  $x$  值  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  陶瓷的 XRD 谱。由图 2 可见, 样品主晶相均为  $\alpha$ -堇青石,

其中当  $x \leq 0.1$  时为单一的  $\alpha$ -堇青石相, 说明  $\text{Ca}^{2+}$  全部固溶进了堇青石晶格中; 当  $x=0.15$  时, 开始检测到有钙长石相( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )的生成, 并且随着  $x$  值的增大, 钙长石相衍射峰强度逐渐增强, 此时样品由  $\alpha$ -堇青石与钙长石两相组成。同时随着  $x$  值的增大, 堇青石相衍射峰逐渐向左偏移。这主要是由于  $\text{Ca}^{2+}$  半径( $0.1 \text{ nm}$ )大于  $\text{Mg}^{2+}$  半径( $0.072 \text{ nm}$ ), 当  $\text{Ca}^{2+}$  取代  $[\text{MgO}_6]$  中  $\text{Mg}^{2+}$  的位置时, 会使得堇青石晶胞体积增大, 从而导致衍射峰向左偏移。

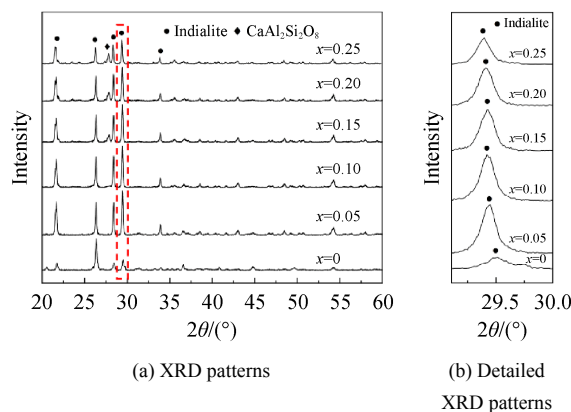


图 2  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  陶瓷 XRD 谱  
Fig. 2 XRD patterns of  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  ceramics

图 3 为不同  $x$  值制备得到  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  陶瓷的二次电子像。由图 3 可以看出, 随着  $\text{Ca}^{2+}$  含量的增加, 样品中的气孔数量减少, 致密化程度逐渐提高, 与样品体积密度数据相吻合。这主要是由于  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Mg}^{2+}$  之间存在离子半径的差异, 在形成  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  固溶体的同时产生应力空位, 能促进烧结致密化<sup>[21]</sup>。当  $\text{Ca}^{2+}$  掺量超过堇青石固溶极限后, 部分  $\text{Ca}^{2+}$  以游离状态存在于体系之中, 在堇青石中形成玻璃相, 起到助熔剂作用, 促进了烧结。

### 2.3 微波介电性能

取不同  $x$  值体积密度最高样品进行微波介电性能测试, 研究不同  $x$  值对介电常数、品质因数及谐振频率温度系数的影响。图 4 为  $x$  值对样品介电常数及品质因数的影响。可以看出, 随着  $x$  值的增加, 样品介电常数先降低后升高, 当  $x=0.10$  时, 介电常数达到最低为  $4.61$ , 比掺杂镍渣( $\epsilon_r=5.38$ )<sup>[22]</sup> 或  $\text{TiO}_2$ ( $\epsilon_r=5.24$ )<sup>[23]</sup> 制备的堇青石微波介质陶瓷介电常数更低, 更满足超高频微波传输的使用要求。当  $x \leq 0.1$  时,  $\text{Ca}^{2+}$  取代  $\text{Mg}^{2+}$  形成  $[(\text{Mg}, \text{Ca})\text{O}_6]$  八面体, 由于  $\text{Ca}^{2+}$  半径大于  $\text{Mg}^{2+}$  半径, 使得  $[(\text{Mg}, \text{Ca})\text{O}_6]$  八面体受到压缩, 异性电荷之间的中心距缩短, 引起

$(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  陶瓷介电常数的降低<sup>[24]</sup>, 因此随着  $x$  值的增加, 样品介电常数呈现减小趋势; 再随着  $x$  值的增加,  $\text{Ca}^{2+}$  在堇青石中的固溶达到极限, 检测到第二相钙长石的存在(详见图 2), 此时烧结致密化及物相组成是影响介电常数值变化

的关键因素。由于钙长石相介电常数  $\epsilon_r=6.9$ , 样品的介电常数会随着钙长石相含量的增加而增加; 另外, 随着  $x$  值的增加, 样品致密化程度也进一步提高, 内部气孔( $\epsilon_{\text{Air}}=1$ )减小也会导致样品介电常数的增加。

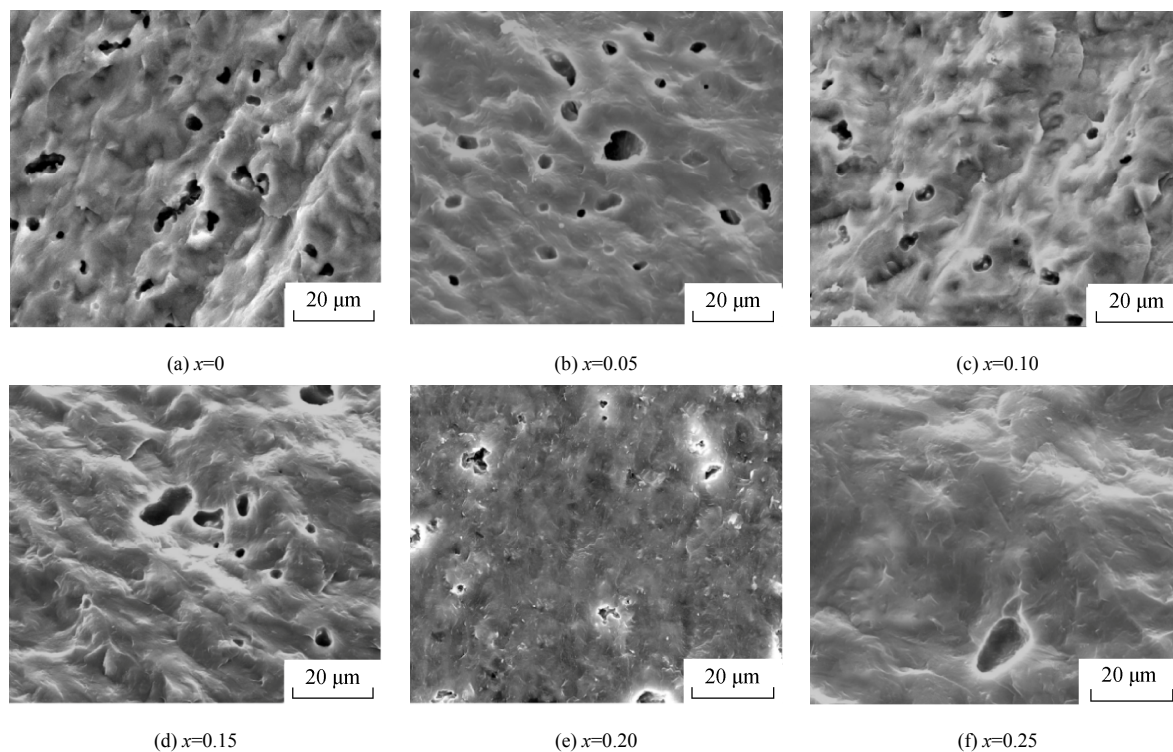


图 3  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  陶瓷微观形貌  
Fig. 3 Micro-morphology of  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  ceramics

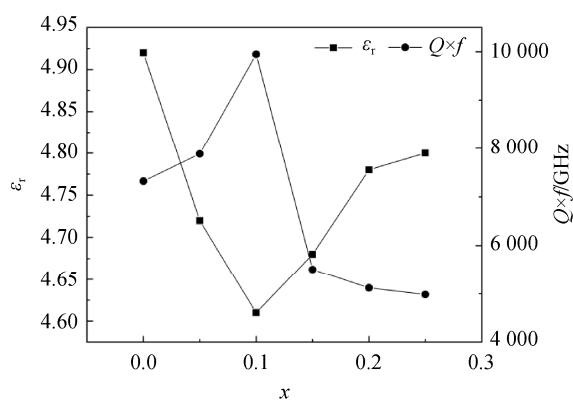


图 4  $x$  值对  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  陶瓷介电常数及品质因数的影响

Fig. 4 Influence of  $x$  value on the dielectric constant and quality factor of  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  ceramics

品质因数随着  $x$  值的增加先增加后减小, 当  $x=0.10$  时品质因数达到最高为 9949 GHz。  $x \leq 0.1$  时, 随着  $x$  值的增加,  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  陶瓷致密化程度提高(见图 3), 气孔减少所导致的非本征损耗减

少, 使样品品质因数提高; 另一方面, 掺杂进入的  $\text{Ca}^{2+}$  其半径较大, 形成的  $[\text{CaO}_6]$  八面体体积大于  $[\text{MgO}_6]$  体积, 能起到重整六元环、提高六元环对称性的作用, 进而有助于提高样品的品质因数。再随着  $x$  值的增加, 有钙长石相( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $Q \times f$  约为 4400 GHz)生成, 并且随着  $x$  值的增加, 生成量逐渐增大, 导致样品的品质因数逐渐降低。当  $x=0.25$  时, 样品品质因数最低, 为 4982 GHz。

图 5 为不同  $x$  值对  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  谐振频率温度系数的影响。由图 5 可以看出, 随着  $x$  值的增加, 样品谐振频率温度系数先增加后减小, 当  $x=0.1$  时达到最高值为  $-26 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。  $\text{Ca}^{2+}$  取代  $\text{Mg}^{2+}$  会使得  $[(\text{Mg}, \text{Ca})\text{O}_6]$  八面体体积增大, 压缩原堇青石疏松的笼状空隙, 起到抑制晶格振动、提高其热稳定性的作用<sup>[25]</sup>, 另一方面, 部分  $\text{Ca}^{2+}$  能够进入  $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$  四面体组成的六元环通道之中, 也能起到一定抑制晶格振动的作用<sup>[26]</sup>。再随着  $x$  值的增加, 样品中钙长石与堇青石两相共存, 钙长石的谐振频率

温度系数约为 $-35 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，依据复相混合法则可，钙长石相含量越多，样品的谐振频率温度系数越低<sup>[27]</sup>。

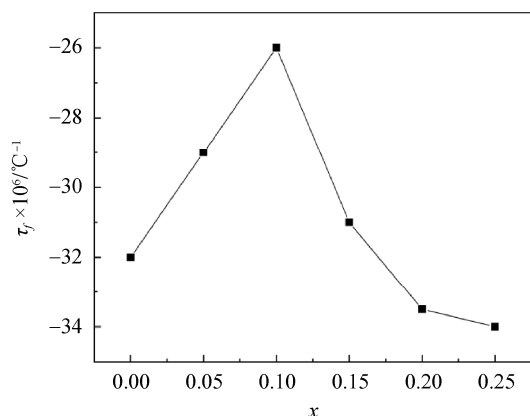


图 5  $x$  值对 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  陶瓷谐振频率温度系数的影响

Fig. 5 Influence of  $x$  value on the temperature coefficient of resonant frequency of  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  ceramics

## 2.4 力学性能

图 6 为  $x$  值对 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  陶瓷断裂韧性的影响。由图 6 可以看出，随着  $x$  值增大，样品断裂韧性先升高再降低，当  $x=0.1$  时达到最高为  $4.76 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，断裂韧性与纯氧化物合成的堇青石陶瓷<sup>[28]</sup> ( $K_{\text{IC}}=2.25 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )相比有较大的提升。当  $x \leq 0.1$  时， $\text{Ca}^{2+}$ 会取代八面体中  $\text{Mg}^{2+}$ 的位置形成间隙型固溶体，由于  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 半径的差异会引起晶格畸变产生晶格力<sup>[29]</sup>。当裂纹进入晶格力场时，存在的晶格力会使得裂纹发生偏转、分枝，进而起到提高陶瓷断裂韧性的作用<sup>[30]</sup>。再随着  $x$  值的

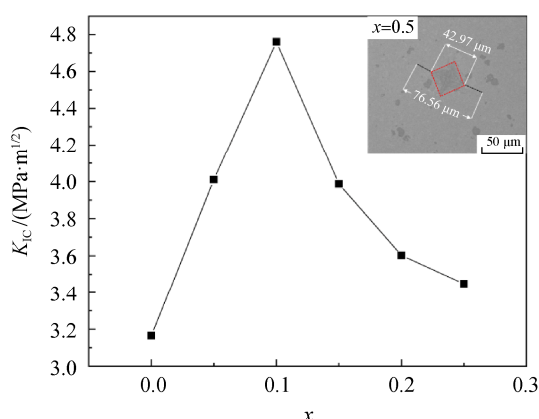


图 6  $x$  值对 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  陶瓷断裂韧性的影响及 $(\text{Mg}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  陶瓷压痕形貌及尺寸

Fig. 6 Influence of  $x$  value on the  $K_{\text{IC}}$  of  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  ceramics and  $(\text{Mg}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  ceramic indentation morphology and size

增加，钙长石相逐渐生成。由于钙长石晶体与堇青石晶体之间存在体积差异会导致晶格内部存在内应力，在此应力作用下，裂纹倾向于绕过晶粒继续扩展<sup>[31]</sup>，进而会导致裂纹增加相互连接成网状，不利力学性能的提升，导致断裂韧性随着  $x$  值的增加呈现下降趋势。

## 3 结论

采用溶胶凝胶工艺制备了 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  粉体，成型烧结后得到了系列  $\text{Ca}^{2+}$ 掺杂堇青石陶瓷。研究了不同含量  $\text{Ca}^{2+}$ 掺杂对 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  陶瓷显微结构、物相组成、介电性能及力学性能的影响。结论如下：

1) 随着  $\text{Ca}^{2+}$ 含量的增加，样品烧结致密化温度逐渐降低，这表明  $\text{Ca}^{2+}$ 的引入有助于降低堇青石陶瓷的烧结温度、促进堇青石陶瓷烧结致密化。

2) 当  $0 \leq x \leq 0.10$  时，所得样品为单一的  $\alpha$ -堇青石相， $\text{Ca}^{2+}$ 在样品内部以 $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$  固溶体的形式存在；当  $x=0.15$  时，陶瓷样品内部出现少量的钙长石相，说明  $\text{Ca}^{2+}$ 在堇青石中的固溶含量低于 15%。

3)  $\text{Ca}^{2+}$ 的引入能够对 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  陶瓷的介电性能及力学性能进行有效调控。当  $x=0.10$  时，微波介电性能及力学性能最优，此时介电常数为 4.61，品质因数为 9 949 GHz，谐振频率温度系数为  $-26 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，断裂韧性为  $4.76 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

## 参考文献：

- [1] DONG X, SUN C L, YANG H Y, et al. Influence of  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  addition on crystal structure and microwave properties of  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  ceramic system[J]. J Mater Sci-Mater El, 2018, 29: 17967–17973.
- [2] REANEY I M, IDDLIS D. Microwave dielectric ceramics for resonators and filters in mobile phone networks[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(7): 2063–2072.
- [3] FEDERICI J, MOELLER L. Review of terahertz and subterahertz wireless communications[J]. J Appl Phys, 2010, 107(11): 6–23.
- [4] TAKASHI F, AKIRA A, YUKIO S, et al. Characterization of dielectric properties of oxide materials in frequency range from GHz to THz[J]. J Eur Ceram Soc, 2006, 26(10): 1857–1860.
- [5] KOLODIAZHNYI T, ANNINO G, SPREITZER M, et al. Development of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  composite ceramics for high-power millimeter-wave applications[J]. Acta Mater, 2009, 57(11): 3402–3409.
- [6] ZHENG C W, WU S Y, CHEN X M, et al. Modification of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  microwave dielectric ceramics by Zn substitution[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(5): 1483–1486.
- [7] LI L X, DING X, LIAO Q W. Structure and properties analysis for low-loss  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)\text{TiO}_3$  microwave dielectric materials prepared by reaction-sintering method[J]. Ceram Int, 2012, 38(3): 1937–1941.
- [8] LAO X B, XU X Y, JIANG W H, et al. Effect of excess MgO on

- microstructure and thermal properties of cordierite ceramics for high temperature thermal storage[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(17): 22264–22272.
- [9] SMAIL L, DJAIDA R, FOUJIL S, et al. Effect of temperature and magnesia on phase transformation kinetics in stoichiometric and non-stoichiometric cordierite ceramics prepared from kaolinite precursors[J]. *J Therm Anal Calorim*, 137: 11–23.
- [10] XIAO Z H, DONG X F, LI X Y, et al. Low temperature sintered cordierite ceramics from  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass powder[J]. *Bio Res Appl Chem*, 2017, 7(6): 3004–3007.
- [11] 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): 3045–3048.
- [12] 吴松. 堇青石基化合物的结构调控和微波介电性能研究[D]. 杭州: 杭州电子科技大学, 2015.
- WU Song. Investigation on the structure modification and microwave dielectric properties of cordierite-based compounds(in Chinese, dissertation). Hangzhou: Hangzhou Dianzi University, 2015.
- [13] 王闯毅, 刘鹏, 魏金生, 等. 低介电常数( $\text{Mg}_{1-x}\text{Y}_x$ ) $_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 陶瓷的制备与微波介电性能[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(9): 1203–1208.
- WANG Hongyi, LIU Peng, WEI Jinsheng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2015, 43(9): 1203–1208.
- [14] 周晓华, 彭昶, 董雪, 等. 镁含量对堇青石陶瓷微波介电性能的影响[J]. *电子元件与材料*, 2020, 39(6): 25–28, 36.
- ZHOU Xiaohua, PENG Xu, DONG Xue, et al. *Electron Compon Mater*(in Chinese), 2020, 39(6): 25–28, 36.
- [15] LI W, XU Z J, CHU R Q, et al. Synthesis and characterization of ( $\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15}$ ) $_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics by different methods[J]. *Mater Res Bull*, 2011, 46(6): 871–874.
- [16] LI W, XU Z J, CHU R Q, et al. Structure and electrical properties of  $\text{BaTiO}_3$  prepared by sol-gel process[J]. *J Alloy Compd*, 2009, 482(1/2): 137–140.
- [17] TABIT K, WAQIF M, SAADI L. Crystallization behavior and properties of cordierite synthesized by sol-gel technique and hydrothermal treatment. *J Aust Ceram Soc*, 2019, 55: 469–477.
- [18] 宋开新, 胡晓萍, 郑鹏, 等. ( $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x$ ) $_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 陶瓷的相演变与微波介电性能[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(2): 300–305.
- SONG Kaixin, HU Xiaoping, ZHENG Peng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2012, 40(2): 300–305.
- [19] 张震. 典型工程陶瓷材料的断裂形式及断裂韧性研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2017.
- ZHANG Zhen. Research on fracture form and fracture toughness of typical engineering ceramic materials(in Chinese, dissertation). Qinhuangdao: Yanshan University, 2017.
- [20] 刘川北, 张礼华, 谭克锋, 等. 碳铬渣合成堇青石的反应机理及结构表征[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(11): 1605–1610.
- LIU Chuanbei, ZHANG Lihua, TAN Kefeng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2015, 43(11): 1605–1610.
- [21] 吴皆正, 陈玉清, 王连星. 高纯度堇青石的合成及外加剂对堇青石特性的影响[J]. *硅酸盐通报*, 1993(2): 9–15.
- WU Jiezheng, CHEN Yuqing, WANG Lianxin. *B Chin Ceram Soc*(in Chinese), 1993(2): 9–15.
- [22] HE S, GAO Y, ZHOU B, et al. Effect of nickel slag wastes on the properties of cordierite ceramics. *Silicon*, 2022, 14(4): 1331–1337.
- [23] LOU W C, MAO M M, SONG K X, et al. Low permittivity cordierite-based microwave dielectric ceramics for 5G/6G telecommunications. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(6): 2820–2826.
- [24] SEBASTIAN M T, UBIC R, JANTUNEN H. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties[J]. *Int Mater Rev*, 2015, 60(7): 392–412.
- [25] GUO Y, OHSATO H, K AKIMOTO K I. Characterization and dielectric behavior of willemite and  $\text{TiO}_2$ -doped willemite ceramics at millimeter-wave frequency[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2006, 26(10): 1827–1830.
- [26] SONG K X, WU S, LIU P, et al. Phase composition and microwave dielectric properties of  $\text{SrTiO}_3$  modified  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  cordierite ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2015, 628: 57–62.
- [27] GUO Y, OHSATO H, K AKIMOTO K I. Characterization and dielectric behavior of willemite and  $\text{TiO}_2$ -doped willemite ceramics at millimeter-wave frequency[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2006, 26(10/11): 1827–1830.
- [28] SAHEB N, ALGHANIM A. Low temperature synthesis of highly pure cordierite materials by spark plasma sintering nano-oxide powders[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(15): 23910–23921.
- [29] 储爱民, 王志谦, 张德智, 等.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基陶瓷材料增韧的研究进展[J]. *材料导报*, 2017, 31(S1): 363–367, 383.
- CHU Aimin, WANG Zhiqian, ZHANG Dezhi, et al. *Mater Rev*(in Chinese), 2017, 31(S1): 363–367, 383.
- [30] 张国军, 金宗哲. 颗粒增韧陶瓷的增韧机理[J]. *硅酸盐学报*, 1994(3): 259–269.
- ZHANG Guojun, JIN Zongzhe. *J Chin Ceram Soc*, 1994(3): 259–269.
- [31] 吴皆正, 陈玉清, 王连星. 氧化锆增韧堇青石陶瓷的研究[J]. *硅酸盐学报*, 1993(5): 399–405.
- WU Jiezheng, CHEN Yuqing, WANG Lianxing. *J Chin Ceram Soc*, 1993(5): 399–405.