镁镧钛酸盐陶瓷的烧结和介电性质

郭演仪 殷之文

一、引 言

近年来由于电子设备的需要,在高频振荡电路中用作稳定电容介质或补偿电容介质的陶 瓷材料有了不断发展。 钛酸镁陶瓷是最早被研究采用的这类陶瓷材料^[1,2,3]。 但由于偏钛酸 镁和二钛酸镁的烧结温度范围都很窄,只有正钛酸镁易于制得致密坯体。正钛酸镁陶瓷的介 质损耗虽很小,适于高频应用,但其介质常数不高,约为14~18之间,介质常数温度系数 局限于正温度系数,而且热稳定性也较差,所以限制了它的应用。

以碱土金属的锆酸盐或锡酸盐为基的许多陶瓷系统亦有广泛研究^[4,5],这些研究的结果 确为高频电容介质提供了不少有用材料。可是这些陶瓷材料系统都存在着某些缺点,如介质 常数小或介质损耗较大、烧成温度高或烧成温度范围窄,不易烧结,造成工艺困难、介质常 数温度系数局限性很大不易系列化、高温介电性能差或原料来源有困难等。

研究含稀土氧化物系统的陶瓷材料,尤其是含氧化镧钛酸盐的研究工作早已有所报导。 1941 年 Rath^[6] 最先对 La₂O₃—TiO₂ 系统陶瓷的介电性质进行了研究,1957 年法国专利^[7]报 导了以钛酸镁为基添加 La₂O₃ 来试制稳定电容器的工作。日本专利^[8]也曾报导了以钛酸钙为 基添加 La₂O₈·2TiO₂ 和 MgTiO₈ 制造稳定和补偿电容器材料的工作。1958 和1960 年Marzullo 与 Bunting^[9,10] 研究了 MgO·2TiO₂—La₂O₃·2TiO₂ 连线上组成点的介电性质,并测得 La₂O₈· 2TiO₂ 的介质常数等于 44。1962 年MacChesney^[11]研究了 La₂O₃—TiO₂ 两元系统的常温和高 温的介电性质。

我国富产La₂O₃ 原料,比较详尽地研究 MgO-La₂O₃-TiO₂ 系统的烧结性能和介电性质对于 发展高温使用的稳定和补偿电容介质陶瓷材料是具有现实意义的。本工作研究了 Mg·O·TiO₂-La₂O₃·TiO₂-TiO₂ 系统陶瓷的烧结和介电性质,发现在很大的组成范围内性能良好,特别是高 温介电性质优良。该系统可作为稳定和补偿电容介质系列化的优质材料。

二、实 验

(一)选取组成和编号

为了便于比较和讨论,本工作选取的配 方组成如图 1 所示。图中为克分子百分率表 示的组成分布,各三元组成点是按 MgO-TiO₂ 和 La₂O₃—TiO₂ 两系统等克分子比的连接线 与该两系统近等含钛量(重量%)的连接线 的交点组成选定的。图中符号M代表化合物 MgO,L代表 La₂O₃,T代表TiO₂,如MT₃代 表 MgO 与 TiO₂ 的克分子比为1:3,并不表 示化合物 MgO·3TiO₂,余类推。对于三元组 成点的编号(见表 1)是比较复杂的,每一编

参加本工作的有倪尔湖、张澈军、王寿英和张仲猷同志。



- 17 -

表 1. 各组成点的编号、组成和烧结性状

·····										A		الاردامة.
	等克分	子比连	近等钛量连接	氧(化物 约 (重量%)] 成)		 致	密	烧	结	
编号	接两端	岩组成			• • • • • • • • • • • • • • • • • • •)며 하는 것 (편)	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	近上限烧	1
	(重量	1%)	两端组成	MgO	La ₂ O ₃	TiO₂	「 R C	上限温度 ℃	© ℃ C	近原情 况*	结温度裂 纹*	光敏*
	MT ₁₆	LT ₁₆		l	1) 						
MT.	100.0	0.0		3.1	0.0	96.9	1320	1440	120			+++
16LM _s	64.2	35.8	MT ₅ -LT ₄₀	2.0	7.3	90.7	1300	1400	100			+++
LT ₁₆	0.0	100.0		0.0	20.3	79.7	1300	1420	120			+++
	MT ₈	LT ₈										
MTs	100.0	0.0		5.9	0.0	94.1	1340	1460	120			 +++
$8LM_1$	88.3	11.7	MT ₅ -LT ₁₀	5.2	4.0	90.8	1300	1370	70			+++
8LM ₂	70.5	29.5	MT ₃ -LT ₂₅	4.2	9.9	85.9	1300	1390	90			++
8LM ₅	48.4	51.6	MT ₂ -LT ₁₆	2.9	17.4	79.7	1300	1370	70			++
LT_{s}	0.0	100.0		0.0	33.8	66.2	1300	1400	100			++
	MT₅	LT_{s}										
MT.	100.0	0.0		9.2	0.0	90.8	1340	1370	30			 + +
5LM	85.8	14.2	MTLT.	7.9	6.4	85.7	1300	1380	80			++
5LM ₃	89.0	31.0	$MT_2 - LT_{15}$	6.3	13.9	79.8	1300	1400	100			++
5LM ₅	44.7	5 5.3	$M_4T_5 - LT_{10}$	4.1	24.8	71.1	1300	1400	100			+
5LM₀	31.2	68.8	MT-LT ₈	2.9	30.9	66.2	1300	1380	80			+
LT_5	0.0	100.0		0.0	44.9	55.1	1300	1400	100			+
	MT ₃	LMs										
MT.	100.0	0.0		14.4	0.0	85.5	1:	1 320	~0)		ļ _
3LM ₁	86.6	13.4	MT ₂ -LT ₁₆	12.5	7.7	79.8	1320	1360	40	++	+	+
3LM3	66.5	33.5	M ₄ T ₅ -LT ₁₀	9.6	19.3	71.1	1300	1360	60	++		
3LM₁	55.3	44.7	MT-LT.	7.9	25.8	66.3	1310	1370	60	+		
3LM₅	48.0	52.0	$M_7T_6-LT_7$	6.9	30.0	63.1	1300	1380	80	+		
$3LM_{\odot}$	39.8	60. 2	M ₄ T ₃ -LT ₆	5.7	34.7	59.6	1300	1380	80			
3LM7	29.2	70.8	M ₅ T ₅ -LT ₅	4.2	40.8	55.0	1300	1380	80			1
3LM8	16.5	83.5	M ₂ TLT ₄	2.4	48.1	49.5	1310	1380	70			ļ
LT ₃	0.0	100.0		0.0	57.6	42.4	1360	1440	80]		1
	MT ₂	LT_2										
MT_2	100.0	0.0		20.2	0.0	79.8	_	_	0			
$2LM_1$	81.5	18.5	M ₄ T ₅ -LT ₁₀	16.4	12.4	71.2	- 1	-	0	ļ	++	1
2LM2	71.2	2 8.8	MT-LT ₈	14.4	19.3	66.3	1	380	10	+	+++	
$2LM_s$	64.3	35.7	M ₇ T ₆ —LT ₇	13.0	23.9	63.1	1340	1370	30	+	+	
2LM₄	56.9	43.1	M ₄ T ₅ -LT ₆	11.5	28.9	59.6	1330	1400	70	+	+	
$2LM_{s}$	46.9	53.1	M ₅ T ₃ LT ₅	9.5	35.6	54.9	1330	1400	70			[
$2LM_{6}$	35.5	64.5	M ₂ T-LT ₄	7.2	43.3	49.6	1340	1440	100		1	
$2LM_{7}$	20.5	79. 5	M_5T_2 -LT ₅	4.1	53.4	42.5	1350	1450	100			
LT ₂	0.0	100.0	ļ	0.0	67.1	32.9	1440	1460	60	ł	1	

- 18 - ?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表1(续)

<u></u>												
40 F	等克分	子比连	近等钛量连接	氧(と物 約 (重量の	且成		致 	密	烧	结	
骗 号	按 两 晖 (重量	而组成 1 <i>1</i> (2)	两端组成	MgO	La ₂ O ₃	TiO ₂	下限温度 ℃	上限温度 ℃	温度范围 °C	还原情 况*	近上限烧 结温度裂 纹*	光敏*
	M ₂ T ₃	L2'T3	,									
M ₂ T ₃	100.0	0.0		25.2	0.0	74.8	-	_	· 0			
$3L_2M_0$	92.4	7.6	M ₄ T ₅ -LT ₁₀	23.3	5.5	71.2	1340	1360	20		++	
$3L_2M_1$	82.4	17.6	MT-LT ₈	20.7	12.9	66.4	1340	1390	50		+	
$3L_2M_2$	75.5	24.5	$M_7T_6-LT_7$	19.0	17.9	63.1	1340	1390	50			
$3L_2M_3$	68.3	31.7	M ₄ T ₃ -LT ₆	17.2	23.2	59.6	1330	1410	80		1	
3L₂M₄	58.3	41.7	M _s T _s -LT _s	14.7	30.5	54.8	1340	1440	100			
3L₂M₅	47.3	52.7	M_2T-LT_4	11.9	38.5	49.6	1330	1420	90			
$3L_2M_8$	32.9	67.1	$M_5T_2-LT_3$	8.3	49.1	42.6	1350	1440	90			
$3L_2M_8$	12.5	87.5	M ₄ T-LT ₂	3.2	63.9	32.9	1380	1460	80			
L_2T_5	0.0	100.0		0.0	73.1	26.9		1460°C 生烧				
	МТ	LT								2	1	I
МТ	100.0	0.0		33.5	0.0	66.5	14	1 100	~0		+	
LM₀	82.6	7.4	M,T ₆ —LT,	31.0	6.0	63.0	1440	1420	20		+	
LM1	85.6	14.4	M ₄ T ₃ -LT ₆	28.7	11.6	59.7	1380	1430	50	· ·		
LM_2	74.8	25.2	M _s T _s -LT _s	25.1	20.3	54.6	1380	1460	80		(
LM_3	64.0	36.0	M ₂ T—LT ₄	21.5	28.9	49.6	1390	1460	70			
LM_{5}	49.7	50.3	M ₅ T ₂ -LT ₅	16.7	40.4	42.9	1380	1460	80	}	ļ	
LM,	28.3	71.7	M ₄ T-LT ₂	9.5	57.6	32.9	1380	1450	70			
LM ₈	15.6	84.4	M ₅ T-L ₂ T ₃	5.2	67.8	27.0	1460				(
LT	0.0	100.0		0.0	80.3	19.7		1460℃ 生烧				
				ļ								
TiO ₂				0.0	0.0	100.0	1380	1460	80		1	+++
LT_4				0.0	50.5	49.5	1320	1400	80		1	{
LT ₆				0.0	40.5	50.5	1300	1400	100			+
LT,				0.0	36.8	63.2	1300	1400	100]]	+
LT ₁₀				0.0	29.0	71.0	1300	1420	120	-		++
LT_{25}			(0.0	14.0	86.0	1320	1420	100		1	+++
			·	0.0	9.3	90.7	1320	1400	80		<u>}</u>	+++

*表中+++、++、+分别表示试样产生灰心、裂纹及光敏的程度。

号中在字母 LM 前的数字代表组成点含 TiO₂ 的克分子数,例如 3LM₈ 表示组成点的两个组 元为 MT₃ 和 LT₃,M 右下角的足符是用来区分这两个组元的比量的,即1表示含 LT₅ 百分 之十几,3 表示含 LT₅ 百分之三十几等,足符数字愈大,表示钛镧组元的比量愈大,各组成 点的编号、克分子比以及氧化物重量百分率均详列于表 1。

(二)样品制备

配料所用的原料为化学纯碳酸镁,氧化镧和二氧化钛中间产品偏钛酸。

碳酸镁原料系硷式碳酸镁,为避免烧失量发生变动,原料必须先经充分混匀,贮于干燥器中,平均取样后于1000℃以上的温度焙烧,测定烧失量备用。氧化镧原料含 La₂O₃98% 左

右, 镨、钕、钐等稀土氧化物近 2%, 非稀土杂质微量。将氧化镧原料暴露于空气中,易迅 速地吸收大气中的 H₂O 和 CO₂, 所以在每次配料前均须将氧化镧原料于 900°C 以上温度焙 烧,立即称量使用。偏钛酸原料是先经用自来水洗涤十数次,待洗液 pH 值接近于 7 再用蒸馏 水洗涤 2 次。洗净后的原料于 800~850°C 的温度下焙烧,待原料中的挥发物质(H₂O 和 SO₃) 基本除净,再保温 2 小时,最后贮于干燥器中备用。

陶瓷样品系按照通常采用的工艺方法制备的。样品尺寸有两种。(1)φ16×3 毫米的小圆片,供烧结性能的试验应用,(2)φ40×3 毫米的圆片,烧结后供电性能测试应用。 预烧 温度采用 1200°C 保温 1 小时。 烧结各种试样的条件均系于选定的温度下保温 1 小时。升温 速度约为 3~4°C/分,烧制完成后在电炉中自然冷却。

(三)烧结性能试验

本实验中,我们以陶瓷的吸水率、体积比重、收缩率的温度关系曲线以及它们的致密烧 结温度范围来衡量不同组成点陶瓷的烧结性能。

吸水率和体积比重按陶瓷实验中一般采用的方法测定。线收缩系采用径向线收缩率表示。 试样的致密烧结温度范围是以在该温度范围内烧成试样的吸水率恒小于0.1%为基准求得 的。根据这一标准确定了不同组成样品的致密烧结温度范围的下限与上限。下限是致密烧结 与生烧的温度分界线,而上限是致密烧结与过烧的温度分界线。在确定致密烧结温度范围的 过程中我们也做了吸红试验。试验方法是将试样在含5%洋红的酒精溶液中浸放4小时以上 的时间,而后用自来水将表面染料洗净,放入烘箱中烘干,当水分蒸发时,洋红染料随水分 扩散,未经烧结的样品由于吸在内部的染料随水扩散到试样表面,呈现明显的着色。实验中 发现,当吸水率小于0.5%时,试样不再呈现吸红。

(四)介电性质测量

本实验对不同组成的试样进行了常温1兆赫下介质常数 ε 和介质损耗角 正切 tgδ 以及 30~150°C 和 700~300 千赫间介质常数的平均温度系数 TK。的测量。对于各别有代表性的 试样并进行了高温1兆赫下 tgδ 的测量。

介质常数和介质损耗是用Q表和损耗测试电桥测量的。在高温测量时将它们与自制的屏 蔽高温炉连用。测试精确度 ε 为±0.1, tgδ为1×10⁻⁴。TK。测量采用自行装配的设备(见图 2)。



图 2. 介质常数温度系数测量装置简图

 测试温度为 30~150°C, 是以接触水银温度计和栅极控制器控制,温度可控制在±1°C。每次 测量均将试样保持在恒温下 15 分钟后进行。测试误差 ±(15% +10)·10⁻⁶。

所有电性测试均用直径为 40 毫米的圆片样品。测试前样品先经过细磨至厚度为1±0.02 毫米,然后以三氯乙烯洗净表面,将试样两面满涂银浆,于 800℃ 温度下经两次烧银制成电极。 介电性质测试的数据一般取 3 片试样的平均值,对 TK。小于 100×10⁻⁶ 的试样,经过多次重 复测量后取平均值。

(五)显微织构观察

为了从显微织构了解各组成的烧结情况,藉用金相显微镜对若干组成进行了显微织构的 观察。

三、实验结果

由实验测得该系统不同组成点陶瓷的烧结性能和显微织构以及介电性质的结果分别叙述 于下。

(一)表1、图3和图4示出不同组成点陶瓷的烧结性能的实验结果。

(1)从图3所示各组成点的吸水率、体积比重和径向线收缩率的温度变化曲线可见,在 MT-LT-TiO₂系统中不同组成点的烧结性能是有很大差别的。在靠近LT 一角,它们的致 密烧结温度很高,一般在1450°C以上,其余组成则在1300~1450°C之间。这些陶瓷在较低 温度阶段烧结后的试样,即致密烧结前它们的吸水率、体积比重和收缩率均以较大的速率变 化;当到达某温度后,这些变化趋于平坦。当吸水率降低到0.5%以下,大部分试样就开始 不再吸红,这时烧结过程开始进入致密烧结阶段。当温度继续升高时,各组成点保持或长或 短的致密烧结的温度范围,直到变形、熔化或体积膨胀的"过烧"状态。呈现过烧体积膨胀 的试样随温度的升高体积比重降低、吸水率逐渐增大,当吸水率增到超过0.5%时又重新呈 现吸红现象,而且随着温度的增高吸红程度愈是加剧。此时试样表面出现肉眼可见的晶粒, 样品强度显著降低,在显微镜下表现出反致密化的松结构状态。这种现象在靠近 MT₂的各 组成特别明显。

(2)从图 4 致密烧结温度范围在组成图 上的等值分布曲线可以见到,在靠近 MT_2 的 组成几乎无致密烧结温度范围,即在该组成 范围内试样难以烧结,随着远离 MT_2 的位置 致密烧结温度范围逐渐加宽。 MT 组成的致 密烧结温度范围也很窄,在5°C之内。高含 钛量和高含镧量的组成中除靠近 LT 附近组 成由于所需烧结温度过高而未能烧结外,其 余组成的致密烧结温度范围 都 比 较 宽,约 80~100°C,其中 MT_8-MT_{16} 、 LT_5-LT_{25} 、 $5LM_8-5LM_5$ 和 $2LM_6-2LM_7-3L_2M_4$ 四个 组成区域所包括的配方点的致密烧结温度范 围最宽。



(3)由若干组成在不同烧结温度下所得样品的显微织构观察得知,致密烧结温度范围的 宽窄与组成中晶粒生长速率、晶粒形状、晶粒间镶嵌状态有密切关系。致密烧结温度范围宽 的组成,其晶粒聚集生长的速率较缓慢,直到变形熔化前晶粒生长仍不十分显著,这些晶粒 呈块粒状,晶粒与晶粒间密集镶嵌,如图 5 所示的 LT4 组成即是这类的典型例子。致密烧结 温度范围窄而在过烧后出现反致密化现象的试样,其晶粒的聚集生长速率迅速,如图6所示 的 MT。组成就特别显著,其晶粒呈阔板条状, 晶粒间镶嵌不良而包有气孔, 随温度升高晶 界迅速变宽,到1460°C晶粒间已构成大的空洞——"结构空隙"。图7所示为3LM,在不同温 度下烧成后的显微照相, 3LM₁ 的主要晶相为 MT₂, 但包含少量的金红石和 LT₂ 晶相, 在烧 结过程中由于异晶体的存在,在 3LM, 中 MT。随温度的生长速率比在纯 MT。组成中降低了 很多,但高温下仍然形成相当尺寸的板条状晶粒,晶粒间呈现出不紧密的镶嵌状态。图8所 示为 2LM。的显微照相,其中 MT。的含量大大降低约占总量的一半,其余一半为 LT。晶相, 从照相可见晶粒随温度升高的生长速率已很缓慢, 晶粒镶嵌亦大大改善。 图 9 示出 LT₁₀、 MT_{a} 、8LM₅和 5LM₃等组成在致密烧结上限温度下的显微照相。LT₁₀中含金红石和 LT₄两 种晶相, MT。中含金红石和 MT。两种晶相, 8LM。和 5LM。中均含金红石、 MT。和 LT。等 三种晶相, 在这些组成中所含的各种晶相呈较均匀分布, 晶粒间的相互镶嵌比较紧密。 纯 TiO_样品中金红石晶体的生长速率较 LT4 组成快, 但较 MT2 组成慢得多, 晶粒呈规则的多 边体,晶粒相遇的顶角处形成周界形状规则的封闭孔隙存在,晶界很细。

- 22 -

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1420°C

1400°C

1440°C

1460°C

图 6. MT₂ 组成在不同烧结温度下的显微照相 ×270

1320°C

1350°C

— 23 —

--- 24 ----

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(二)各组成点在选定温度下烧结后的介电性质示于表 2 及 图 10、图 11、图 12 和图 13 中。为了对介电性质的分布了解得更确切, 增补了如表 2 中所列的 ML_1 、 ML_2 、 ML_3 、 ML_4 L_2T_9 和 LT_2^* 等 6 个组成, 它们的化学成分列于表 3 。

	烧结温	, 介	电	性质		
编号	°C		介质损耗角正切	介质常数温度系数		
		£	$t_{i'}\delta \cdot 10^{-4}$	TK. • 10 ⁻⁶		
		(5	室温 1兆赫)	(30~150℃平均值)		
MT ₁₆	1350	74	4	-600		
$10LM_{3}$	1350	78	4	660		
LM_{16}	1380	· 71	2	-610		
MT_8	1350	59	5	-530		
8LM1	1350	62	4	-570		
$8LM_2$	1350	61 .	4	550		
$8LM_{5}$	1350	58	4	-460		
LT_8	1380	52	1	- 380		
MT_s	1350	-46	25	-370		
$5LM_1$	1350	-49	3	-450		
$5LM_3$	1350	48	2	-410		
$5LM_{5}$	1350	-45	1	-350		
5LM ₆	1530	-+2	1	-310		
LT_s	1380	· -+0	1	-200		
MT.	1350	31	180 \	-120		
3LM1	1380	55	- > (不稳定)	<u> </u>		
3LM.	1350	32	54	-25		
3LM₄	1350	31	1	-56		
3LMs	1350	30	1	40		
3LM ₆	1350	29	1	20		
3LM,	1380	30	1	-20		
3LM _s	1350	39	1	· 		
LT3	1400	40	1			
MT,	1380	17		204		
$2LM_1$	1350	22	170)	113		
2 LM ₂	1350	25	120	110		
2LM ₃	1350	27	8 > (不稳定)	77		
2LM	1350	30	43	102		
$2LM_{s}$	1400	29	30)	42		
2LMs	1400	33	1	5		
2LM,	1400	42	1	-50		
LT ₂	1400	52	2	-20		

表 2. 各组成的介质常数、介质损耗角正切、介质常数温度系数

- 25 -

			<u> </u>			
	烧结温度	介	电	性质		
编号	°C ,	介质常数	介质损耗角正切	介质常数温度系数		
		8	$ta\delta \cdot 10^{-4}$	TK. • 10 ⁻⁶		
	(保温1小时)	(12	家 (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1)	(30~150℃平均值)		
$M_{3}T_{3}$	1440	18	68(不稳定)	190		
$3L_2M_0$	1350	20	133(不稳定)	140		
$3L_2M_1$	1380	21	49	95		
$3L_2M_2$	1380	23	3	90		
$3L_{2}M_{3}$	1380	24	1	87		
$3L_2M_4$	1400	26	1	74		
$3L_2M_5$	1400	29	1	43		
$3L_2M_6$	1400	33	1	40		
$3L_2M_8$	1400	43	1	37		
L_2T_3	1400	24	17(不稳定)	130		
MT	1440	16	13(不稳定)	165		
LM_0	1400	17 2		140		
LM_1	1400	19	3	130		
LM ₂	1400	21	2	105		
LM_3	1400	23	3	70		
LM_s	1400	28	3	24		
LM_7	. 1400	34	3	~0		
LM.	1400	38	7	43		
LT**	1400(1550°C)	17(27)	1 5	240		
TiO2	1380	86	12	760		
LT_4	1380	34	1	- 96		
LT.	1380	45	1	-275		
LT,	1380	51	1	330		
LT10	1380	61	2	-450		
LT_{25}	1350	79	3	-630		
LT_{40}	1350	87	4	-650		
ML	1400	42	2	40		
ML_2	1400	38	2	40		
ML_3	1350	30	2	0		
ML_4	1350	27	4(不稳定)	60		
L_2T_9	1380	37	1	- 94		
LT_2^*	1400	36	14	48		

表2(禁)

* 该组成与 LT₂ 相近, La₂O₃ 含量约偏高1%。 ** LT组成在1550°C温度下烧成的样品是在高温煤气炉中进行的。 (1)由表 2 和图 10 的分布曲线可见,在 MT-LT-TiO₂ 组成系统内,介质常数的分布 范围从 16~86。 靠近 TiO2 区域组成点的介质常数最高, 靠近 MT 和 MT2 的区域组成点的介 质常数低。 LT₂ 和 LT₄ 的介质常数各为 52 和 34。

- 26 -

	氧化	物含量(重	量 %)
编 5 	MgO	La_2O_3	${\rm TiO}_2$
ML ₁	3	60	37
ML_2	5	· 55	40
ML ₃	8	32	60
ML.	10	25	65
L_2T_9		47.5	52 .5
LT_2^*		68	32

表 3. 补充配方的化学组成

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(2)图 11 示出在这系统内有一较大的低损耗的组成区域, 在此区域内试样的 *tg*δ 恒在 1×10⁻⁴ 附近。*tg*δ 低于5×10⁻⁴ 的组成几乎占整个系统 2/3 以上的区域,在此区域内选取的一些样品的介质损耗随温度变化的曲线示于图 12。这些曲线充分表明,某些组成高温损耗是很小的,即使在 300℃ 的温度下,它们的 *tg*δ 尚在 10⁻⁴数量级。

(3)图 13 所示为介质 常数 温度系数 TK_s的分布。在此系统 内不同组成点的 TK_s可以从一 760×10⁻⁶/°C 通 过零一直到+ 140·10⁻⁶/°C。靠近 TiO₂区域的组 成点的TK_s为负值。在此系统内 通过 LM₇、2LM₆、ML₈以及 LT₂ 等组成点的连线附近形成了 TK_s 近于零值的组成区域。

图 13. 介质常数温度系数分布图 TK_e·10⁻⁶ (克分子%)

四、讨 论

(一)MT-LT-TiO2系统陶瓷的烧结性质

图 14 示出 MgO-TiO₂ 和 L₂O₃-TiO₂ 两系统的相平衡图^{111,121},并在此图上画上了属于 这两系统的组成点的致密烧结温度范围。从图上可以见到这些组成的烧结范围的下、上限温 度都在系统的共熔温度以下,这也就意味着这些组成基本上是属于固相烧结。对于 MT-LT-TiO₂ 系统因缺乏相图,我们试验了各三元组成点的熔融变形温度。其中以 3LM₇(MgO4.2%; La₂O₃ 40.8%; TiO₂55%)的熔融变形温度最低 1400°C,其次为 3L₂M₅,于 1440°C 开始熔融 变形,而所有三元组成点的下限烧结温度都低于这一温度,而它们的上限烧结温度也很少超 过这一温度,所以亦可认为三元组成点的致密烧结过程也是在固相下进行的。

- 28 -

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(二)瓷坯致密烧结和晶粒生长以及介电性质的关系

对于包含单一晶相的瓷坯,如 MT₂,由于晶粒在烧结过程中聚集生长的速率快,气孔来 不及排除,致使长大的晶粒内出现大量气孔,而晶粒呈各向异速的生长,结果本身形成板条 状。板条状晶粒的逐渐长大使晶粒间搭成了"结构孔隙",失去了紧密镶嵌的结构状态,这 种孔隙随晶粒的长大而变大(见图 6),极易形成反致密化的松结构,致使其致密烧结温度范 围极窄,不易烧结。纯金红石组成的晶粒生长速率也比较快,而且也有各向异速的生长,虽 然在程度上金红石晶粒比 MT₂ 小得多,但仍有可能形成"结构孔隙",即规则多边体晶粒所 形成的规则的孔隙。所以金红石瓷在外观上尚属容易烧结,是因其晶界很细,孔隙呈闭口气 孔存在,这点从体积密度降低和介电性能的降低也相应的反映了出来。凡在高温下由于晶粒 生长而形成反致密化的松结构坯体,都呈现体积开始膨胀、吸水率增大、甚至重新吸红,而 瓷坯的介电性能和机械强度随着有很大降低。而 LT₄ 组成在烧结过程中的生长速率极为缓慢 (见图 5),而且晶粒呈粒块状长大,即近各向同速地生长,使得在生长过程中晶粒与晶粒间 始终保持着紧密镶嵌状态,一直到瓷坯熔融变形,这样,包含这些晶体的瓷坯是容易保持致 密烧结的,使得有一个比较宽广的致密烧结温度范围。

对于多晶相系统的瓷坯,由于"异晶相"的存在,晶粒的生长速率一般受到不同程度的 相互抑制,同时晶粒间的紧密镶嵌状态往往也获得改善,因而增宽了致密烧结的温度范围。 例如随着金红石、LT₂或LT₄参加到MT₂瓷坯中去,瓷坯的烧结性逐渐改善,致密烧结温 度范围也逐渐加宽。在多晶相组成中,当所含"异晶相"的体积量相接近时,晶粒生长的相 互抑制作用就最大,瓷坯的烧结范围也就最宽,如图8和图9中所示出的组成就属这种组成 范围。对于本来具有较慢生长速率的LT₂、LT₄等晶体的瓷坯,在"异晶相"的作用下,也 同样具有进一步改善晶粒紧密镶嵌的倾向,从而这些组成的介电性能也相应有所改善和提高。 从前面的一系列实验结果充分表明,致密烧结温度范围最宽广、瓷坯的致密性最高和介质损 耗最小的就属于这些组成区域。

(三)可以考虑应用的组成范围

近 MT₂ 的组成部分,其致密烧结温度范围均较窄,且由于长大的 MT₂ 晶体在冷却过程 中的各向异性收缩所引起的内应力易使试样产生开裂。高 TiO₂ 的组成区域,由于瓷坯中 金 红石晶体的含量高容易产生光敏现象。经用光敏样品测定介电性能表明,光敏主要发生在样 品表面,对瓷坯的电性质并没有产生严重影响。在 MT-LT-TiO₂ 系统中也发现有一个组 成区域,Ti⁺⁴ 离子极容易还原使样品产生灰色夹心,这些组成试样的介电性能是不稳定的。

综合 MT—LT—TiO₂ 系统各组成的介电性质和样品的烧结性,同时也适当考虑了以上所 提到的有关开裂、还原和光敏的因素,我们确定了在实际中可以考虑应用的组成区域。瓷坯 的介质损耗角正切小于 5×10^{-4} 时,介质常数从 20 到 87,TK。在 (+100)~(-650)×10⁻⁶ 之间。瓷坯的介质损耗角正切为 1×10^{-4} 时,介质常数从 30 到 45,TK。从 (+40)~ (-380)×10⁻⁶。致密烧结温度范围为 80~100°C。当介质常数温度系数接近于零时,瓷坯的 介质常数约为 30, $tg\delta \approx 1 \times 10^{-4}$.

五、结 论

(一) MT-LT-TiO₂ 系统陶瓷的烧结属固相烧结性质。不同组成陶瓷的显微组织和致

- 29 --

密烧结温度范围与瓷坯所含晶相的类型、晶粒生长速率和晶粒形状等都有密切联系。当瓷坯 主要包含各向异速生长速率快的板条状的 MT2 晶体时, 瓷坯中易形成"结构孔隙", 其显 微组织松散,致密烧结温度范围窄狭。相反,当瓷坯主要包含各向同速生长速率慢的粒状晶 体时,瓷坯的显微组织致密、晶粒紧密镶嵌,其致密烧结温度范围非常宽广。"异晶相"的 作用增加了晶粒生长的阻力,晶粒生长相互受到抑制,有利于晶粒间的紧密镶嵌和加宽致密 烧结温度范围。

(二)瓷坯的致密性,即晶粒间的紧密镶嵌的好坏也是陶瓷介质损耗大小的重要因素。在 该系统中凡是致密烧结温度范围比较宽的,晶粒间镶嵌良好的瓷坯,其介质损耗一般都很小。 瓷坯的高温损耗也与这种性质有密切联系。

(三)从实验结果确定了可作为制造高频高介电容器实际应用的组成区域。在这个区域中,瓷坯的 tgδ 恒小于 5×10⁻⁴; ε 从20 到 87; TK,从 +100×10⁻⁶ 到—650×10⁻⁶,而它们的致密烧结温度范围约有 70~100℃。

参考资料

- [1] Вул, Сканави и Богородицкий, ВЭП. [4] (1944).
- [2] G. R. Shelton, et al., J. Res. N. B. S., 41, p. 19, (1948).
- [3] А. Папацкий «Техническая керамика» стр. 65, (1959年译自德文).
- [4] Л. А. Александров, и др. «Фи ика диэлектриков» труды второи всесоюзной конференции, Издате. вство А, Н, СССР., Москва (1960), стр. 21.
- [5] Л. А. Александров, Ж, Т. Ф. 30 [6] 699, (1960).
- [6] W. Rath «Keramische Sondermassen für die Elektrotechnik Keram» Rasch 49, (1941).
- [7] 法国专利 No 1145497,
- [8] 日本专利 37-11333.
- [9] S. Marzullo et al., J. Amer. Cer. Soc., 41 [1] 40, (1958).
- [10] Ibid **43**, [11], 609, (1960).
- [11] J. B. MacChesney et al., J. Amer. Cer. Soc., 45 [9] 416, (1962).
- [12] L. W. Coughanour, J. Research NBS., 51 [2] 87, (1953).