

含氧化铋添加剂堇青石的制备

陈立富 戴 鹏

(厦门大学化学系)

摘 要 采用溶胶-凝胶法合成了含有不同浓度氧化铋的堇青石烧结体。研究了氧化铋对堇青石结晶速度、烧结性能和介电常数的影响。结果表明, 5%的氧化铋明显促进堇青石结晶和烧结, 而对烧结体的介电常数影响很小。

关键词 溶胶-凝胶, 堇青石, 氧化铋, 烧结剂

堇青石 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) 具有优异的抗热冲击性能、极低的热膨胀系数和低介电常数, 因而被认为是最有前途的电子集装材料之一^[1]。由于堇青石的烧结温度较低, 可能利用低廉的铜作为电极材料。相比之下, 目前广泛使用的氧化铝烧结温度在 1400 C 以上, 电极材料必需使用铂、钯等贵金属。用传统的氧化物粉末法固相反应制取堇青石时, 其烧结温度只有 20 至 30 C, 经常产生过烧, 并且烧结温度远高于铜的熔点(1040 C)。本工作利用溶胶-凝胶法, 化学反应烧结直接合成了堇青石。研究了氧化铋对堇青石的形成、显微组织、烧结性能和介电性能的影响。

1 实 验

根据堇青石化学定量比(以下括号中数据为一典型实验室配比), 将九水硝酸铝(分析纯, 23.40g)和碱性碳酸镁(化学纯, 3.33g)加入到无水乙醇(分析纯, 100ml)中静置 5h 后, 回流至完全溶解。冷却到室温, 加入硅酸乙酯(化学纯, 19.7ml), 电磁搅拌 10min。在另一容器中, 将适量的氧化铋溶于 17.5% 盐酸水溶液中, 然后加入到上述溶液中搅拌, 得到均匀透明的无色液体。边搅拌边用 50% 的氨水(浓度约 25%) 和无水乙醇混合液慢慢地滴入, 直到凝固点为止(约 20~25ml 氨水)。将凝胶于室温下(20 C), 静置 24h, 100 C 干燥 12h, 然后在 500 C 焙烧 2h。所得粉末研磨后冷压成片 and 烧结。用 XRD 分析相组成和定量测量堇青石的转化率(纯硅作为内标物质, 溶胶-凝胶法制备的高结晶度的纯堇青石作为标准物质); 以水为介质用 Archimedes 原理测定烧结后样品的密度; 用 SEM 观察显微组织; 介电常数通过电桥测定电容后换算而得。

1993 年 7 月 28 日收到。

通讯联系人: 陈立富, 厦门大学化学系, 厦门 361005。

2 结果和讨论

图 1 显示, 当未添加氧化铋时, 1000 °C 保温 6h 后结晶相只有 μ -堇青石, 试样烧结密度达 90% 以上。同等条件下, 采用玻璃再结晶法制备堇青石时^[2,3], 氧化铝同氧化镁首先反应生成尖晶石, 然后在高于 1100 °C 与二氧化硅作用生成 μ -堇青石, 进而转化成为堇青石。这表明, 溶胶-凝胶法制备的粉末的活性要比玻璃粉末大。 μ -堇青石属亚稳定相, 与堇青石相比, 机械强度低并且热膨胀系数大, 所以须将其转化成堇青石。如图 2 所示, 随着氧化铋含量的增加, 堇青石含量也增加。当氧化铋含量达到 5% 时, XRD 图中只有堇青石结晶相存在。保温时间的增加 (<15h) 对堇青石转化率影响很小。但保温时间从 6h 增加到 10h, 含 5% 氧化铋试样的烧结密度由 94% 增加到 96%。试样密度和堇青石结晶度随烧结温度提高而增加, 1100 °C 保温 6h 后密度达理论值的 98%。

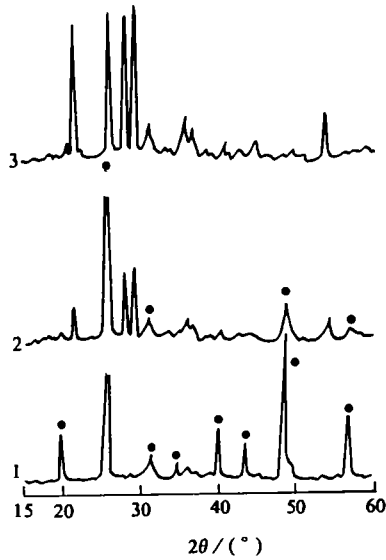


图 1 烧结后堇青石的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of sintered cordierite
1 --- 0% Bi₂O₃; 2 --- 2% Bi₂O₃; 3 --- 5% Bi₂O₃
• --- μ -cordierite

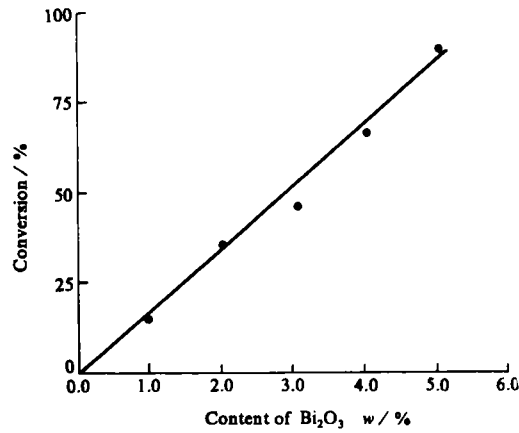


图 2 氧化铋含量对堇青石转化率的影响

Fig. 2 Cordierite conversion as a function of bismuth oxide content

SEM 和背散射研究证实, 1100 °C 烧结后的堇青石已接近其理论密度; 氧化铋主要以无定型相存在于堇青石晶界中。氧化铋加速堇青石形成和结晶, 可能是其降低堇青石成核自由能的结果。两者晶体结构很相似, 都属于菱方晶系, 所以堇青石在氧化铋上成核要比自身基体上均匀成核所需能量低; 由于 XRD 谱线中未发现氧化铋与其它组分形成的化合物, 基本上排除了它作为堇青石中间产物的可能性。氧化铋作为液相烧结剂, 明显促进了堇青石的致密化。

表 1 和表 2 表明, 氧化铋的加入使介电常数略有提高, 但同纯堇青石 (1MHz 时 ≈ 5) 相比相差很小; 频率对介电常数的影响也不很明显。氧化铋的加入没有破坏堇青石的介电性能, 表明它适宜作堇青石助烧剂。

表 1 氧化铋对烧结后试样介电常数的影响

Table 1 Effect of Bi_2O_3 on dielectric constant of sintered cordierite

Bi_2O_3 $\omega/\%$	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
ϵ	5.1	5.1	4.9	5.0	5.2	5.3

表 2 测试频率对烧结后试样介电常数的影响

Table 2 Effect of testing frequency on dielectric constant of sintered cordierite

ν/kHz	1	10	100	1000
ϵ	5.1	5.0	4.9	4.8

3 结 论

氧化铋可以促进堇青石形成、结晶,当其含量达到 5% 时,这一作用尤为明显。氧化铋烧结剂同溶胶-凝胶法结合可以在 1000 C 烧结获得致密度高于 95% 的堇青石。氧化铋含量在 5% 以下时,对烧结后堇青石的介电性能影响很小。

参 考 文 献

- 1 Watanabe K, Giess E. Coalescence and crystallization in powdered high-cordierite glass. *J Am Ceram Soc*, 1985; 68: C102
- 2 Dupon R W, McConville R L, et al. Preparation of cordierite below 1000 C via bismuth oxide flux. *J Am Ceram Soc*, 1990; 73: 335
- 3 Selvaraj U, Komarneni S, Roy R. Synthesis of glass-like cordierite from metal alkoxides and characterization by ^{27}Al and $^{29}\text{MASNMR}$. *J Am Ceram Soc*, 1990; 73: 3663

SYNTHESIS OF CORDIERITE WITH Bi_2O_3 ADDITIVE

Chen Lifu Dai Peng

(Department of Chemistry, Xiamen University)

ABSTRACT Sol-gel technique was employed to prepare reaction-sintered cordierite, doped with Bi_2O_3 of different concentration. It is found that Bi_2O_3 promotes the cordierite formation and crystallization from gel, and reduces its sintering temperature. Cordierite of relative density of 95% has been obtained for sintering at 1000 C for 6h and with 5% Bi_2O_3 as a liquid sintering aid. Although Bi_2O_3 has rather large dielectric constant, its addition up to 5% has negligible effect on the dielectric constant of the sintered cordierite specimens.

KEY WORDS sol-gel, cordierite, bismuth oxide, sintering aid

Received: July 28, 1993.

Correspondent: Chen Lifu, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005.