

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20150508.001

Vol. 33

No. 2

February

2016

V₂O₅与Al₂O₃复合改性CaSiO₃陶瓷的烧结性能与微波介电性能

汤雨诗, 马晓飞, 李登豪, 王焕平*, 雷若姗, 杨清华, 徐时清*

(中国计量学院 材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 为降低CaSiO₃陶瓷的烧结温度, 通过在CaSiO₃粉体中添加1wt%的Al₂O₃以及不同量的V₂O₅, 探讨了V₂O₅添加量对CaSiO₃陶瓷烧结性能、微观结构及微波介电性能的影响规律。结果表明: 适量地添加V₂O₅除了能将V₂O₅-Al₂O₃/CaSiO₃陶瓷的烧结温度从1250℃降低至1000℃外, 还能抑制CaSiO₃陶瓷晶粒异常长大并细化陶瓷晶粒。在烧结过程中, V₂O₅将熔化并以液相润湿作用促进CaSiO₃陶瓷的致密化进程; 同时, 部分V₂O₅还会挥发, 未挥发完全的V₂O₅将与基体材料反应生成第二相, 第二相的出现将大幅降低陶瓷的品质因数。综合考虑陶瓷的烧结性能与微波介电性能, 当V₂O₅添加量为6wt%时, V₂O₅-Al₂O₃/CaSiO₃陶瓷在1075℃下烧结2 h后具有良好的综合性能, 其介电常数为7.38, 品质因数为21.218 GHz。

关键词: 陶瓷基复合材料; 电性能; 烧结; 微波介电性能; CaSiO₃; V₂O₅

中图分类号: TQ174; TB321

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2016)02-0366-07

近年来, 随着信息技术的高速发展, 移动通信和无线通讯对微波元器件提出了更高要求。一方面, 要求微波元器件的体积尽可能小, 以此来满足电子整机集成化和微型化的需要^[1]; 另一方面, 对微波介质材料的介电常数提出了系列化要求, 特别是对高性能低介微波介质陶瓷的需求更为迫切, 因为低介电常数意味着高谐振频率, 从而可以提高微波器件及电子整机的使用频率, 满足高速大容量传输信息的需要^[2]。

低温共烧陶瓷技术(Low Temperature Co-fired Ceramics, LTCC)为微波器件的小型化和微型化提供了最佳解决方案, 其核心工艺是将陶瓷介质材料与金属电极叠层后进行共烧^[3]。常用于LTCC的金属电极主要有30Pd/70Ag、Cu和Ag, 其熔点分别为1167、1084、961℃^[4-6]。为实现与金属电极的叠层共烧, 要求介质材料的致密化温度必须低于上述金属的熔点。与30Pd/70Ag、Cu和Ag电极共烧时, 介质陶瓷的最佳烧结温度分别为1100、1000、900℃。

硅灰石(CaSiO₃)是一种具有优良介电性能的

低介陶瓷材料, 在高频领域具有潜在的应用前景^[7]。然而, 硅灰石的烧结温度范围非常窄, 而且在煅烧过程中极易出现晶粒异常长大现象^[8]。本课题组成员在前期研究中发现, 利用传统固相法合成纯CaSiO₃陶瓷的烧结温度高达1340℃, 而且很难烧结致密, 测得的体积密度仅为理论密度的84%, 纯CaSiO₃陶瓷的介电常数 ϵ_r 为6.59, 品质因数Q_f为13.109 GHz^[9]。为提高CaSiO₃陶瓷的烧结性能, 相关科研工作者进行了广泛研究, 通过在CaSiO₃中添加一定量的B₂O₃并改变CaO、SiO₂与B₂O₃的比例, 可以获得以CaSiO₃为主要晶相的玻璃陶瓷, 并有效促进了致密化温度的下降; 然而, 大量玻璃的存在大幅降低了玻璃陶瓷的品质因数, 且相关文献大多仅报道了陶瓷在低频下的介质损耗, 此类陶瓷无法用于高频率的工作环境^[10-13]。

本课题组曾通过在CaSiO₃粉体中添加不同量的Al₂O₃粉体探讨了Al₂O₃添加量对CaSiO₃陶瓷烧结性能、微观结构以及微波介电性能的影响规律, 发现适量添加Al₂O₃能有效阻止CaSiO₃陶瓷晶粒的异常长大、提高其烧结性能及微波介电性能; 当

收稿日期: 2015-03-25; 录用日期: 2015-04-28; 网络出版时间: 2015-05-08 13:53

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150508.1353.001.html

基金项目: 浙江省自然科学基金(LQ13F050003); 国家级大学生创新创业训练计划(201410356006)

通讯作者: 王焕平, 博士, 教授, 研究方向为功能陶瓷材料与器件。

E-mail: whpcjlu@126.com

徐时清, 博士, 教授, 研究方向为功能陶瓷材料与器件。

E-mail: sxucjlu@126.com

引用格式: 汤雨诗, 马晓飞, 李登豪, 等. V₂O₅与Al₂O₃复合改性CaSiO₃陶瓷的烧结性能与微波介电性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(2): 366-372. TANG Y S, MA X F, LI D H, et al. Sintering behavior and microwave dielectric properties of CaSiO₃ ceramics doped with V₂O₅ and Al₂O₃[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(2): 366-372 (in Chinese).

Al_2O_3 的添加量为 1wt% 时, 陶瓷在 1 250 ℃下烧结后可以获得致密结构, 体积密度达到理论密度的 96%, 并具有良好的微波介电性能 ($\epsilon_r=6.66$, $Q_f=24\ 626\ GHz$)^[14]。然而, 上述 1 250 ℃的烧结温度仍然偏高, 无法用于与金属电极的低温共烧。

为进一步降低 $CaSiO_3$ 陶瓷的烧结温度, 笔者在前期研究基础上, 选择低熔点的 V_2O_5 作为烧结助剂, 通过固定 Al_2O_3 含量为 1wt%、改变 V_2O_5 的添加量, 探讨 Al_2O_3 与 V_2O_5 复合添加对 $CaSiO_3$ 陶瓷烧结性能、物相组成、微观结构以及微波介电性能的影响规律, 为 $CaSiO_3$ 陶瓷的 LTCC 奠定材料基础。

1 实验材料及方法

以 $CaCO_3$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 V_2O_5 为原料, 原料纯度均为分析纯。首先, 按照 1:1 的物质的量之比称取 $CaCO_3$ 和 SiO_2 , 以工业酒精为介质、氧化锆为磨球, 球磨混合 24 h 后, 将物料烘干, 置于氧化铝坩埚中并在 1 200 ℃下煅烧 2 h 合成 $CaSiO_3$ 粉体; 然后, 以 $CaSiO_3$ 粉体质量为基准, 加入 1wt% 的 Al_2O_3 粉体以及不同量 (2wt%、4wt%、6wt%、8wt%、10wt% 和 15wt%) 的 V_2O_5 , 球磨混合 24 h 后, 烘干并加入浓度为 8wt% 的聚乙稀醇 (Polyvinyl Alcohol, PVA) 水溶液作为黏结剂进行造粒; 接着, 将造粒好的粉体在 150 MPa 下压制成为直径为 15 mm、厚度为 7~8 mm 的圆块; 随后, 将圆块置于马弗炉中, 在空气气氛下经 6 h 升温到 500 ℃, 并保温 2 h 进行排胶; 最后, 将排胶后的样品放入高温炉中, 以 5 ℃/min 的升温速率在 975~1 125 ℃温度范围内保温 2 h 进行烧结, 得到 Al_2O_3 含量为 1wt% 的不同 V_2O_5 添加量的改性 $CaSiO_3$ 陶瓷。

采用阿基米德排水法测量烧结后陶瓷的体积密度。采用德国 Bruker 公司的 Axs D2 型 X 射线衍射仪分析陶瓷的物相组成, 测试在室温下进行, 铜靶, 管压为 40 kV, 管流为 30 mA, 波长为 0.154 06 nm, 步长为 0.02°, 扫描范围为 10°~80°。将陶瓷表面磨平抛光后, 先置于陶瓷的原烧结温度下保温 15 min 进行热腐蚀, 再采用日本 HITACHI 公司的 TM 3000 型扫描电子显微镜观察热腐蚀后陶瓷表面的微观形貌, 工作电压为 15 kV。采用美国安捷伦公司的 8719 ET 型 (中心频率测试范围为 0.05~13.50 GHz) 网络分析仪测试陶瓷的介电常数和介电损耗。

2 结果与讨论

2.1 烧结性能

图 1 为不同温度下烧结后 Al_2O_3 含量为 1wt% 的不同 V_2O_5 添加量的 $V_2O_5-Al_2O_3/CaSiO_3$ 陶瓷体积密度。可以观察到, 随着烧结温度的升高, 所有样品的体积密度均呈现出先上升至一定饱和体积密度后再出现微弱下降的趋势; 当 V_2O_5 的添加量分别为 $CaSiO_3$ 的 2wt%、4wt%、6wt%、8wt%、10wt% 和 15wt% 时, 陶瓷的最佳烧结温度分别为 1 100、1 075、1 075、1 050、1 025、1 000 ℃, 且在相应温度下的体积密度分别为 2.68、2.68、2.72、2.75、2.76、2.72 g·cm⁻³。而在前期研究中, 未添加 V_2O_5 时, 1wt% $Al_2O_3/CaSiO_3$ 陶瓷的烧结温度为 1 250 ℃^[14]。可见, 适量添加 V_2O_5 能有效降低 $CaSiO_3$ 陶瓷的烧结温度, 促进其致密化进程; 但当 V_2O_5 的添加量达到 15wt% 时, 陶瓷的饱和体积密度下降, 这可能是由过量添加的 V_2O_5 挥发所致。

图 2 为 1 050 ℃下烧结后 Al_2O_3 含量为 1wt% 的不同 V_2O_5 添加量的 $V_2O_5-Al_2O_3/CaSiO_3$ 陶瓷 XRD 谱图。可以观察到, 所有样品的主晶相均为 $CaSiO_3$ 相 (PDF No. 27-0088), 在较高 V_2O_5 添加量的陶瓷中还出现了少量的未知相; 随着 V_2O_5 添加量的增加, 未知相的衍射峰强度逐渐增强。由于 V_2O_5 具有较低的熔点 (690 ℃), 在陶瓷烧结过程中会熔化并形成液相, 可通过液相的润湿作用加速 $CaSiO_3$ 的原子扩散, 从而促进陶瓷的烧结进程, 降低烧结温度; 在烧结完成后的降温过程中, 熔化的

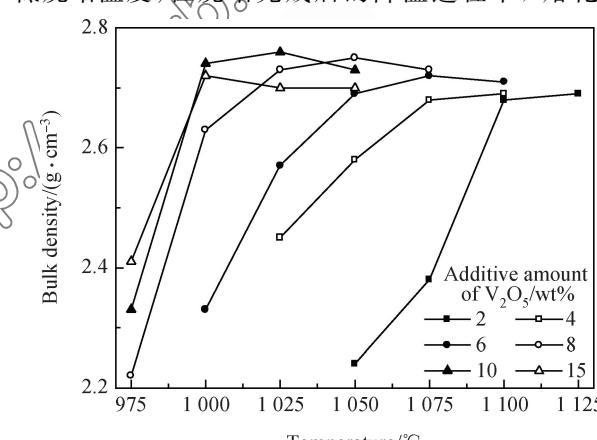


图 1 不同温度下烧结后 Al_2O_3 含量为 1wt% 的不同 V_2O_5 添加量的 $V_2O_5-Al_2O_3/CaSiO_3$ 陶瓷体积密度

Fig. 1 Bulk densities of $V_2O_5-Al_2O_3/CaSiO_3$ ceramics with Al_2O_3 content of 1wt% and different additive amounts of V_2O_5 after sintering under different temperatures

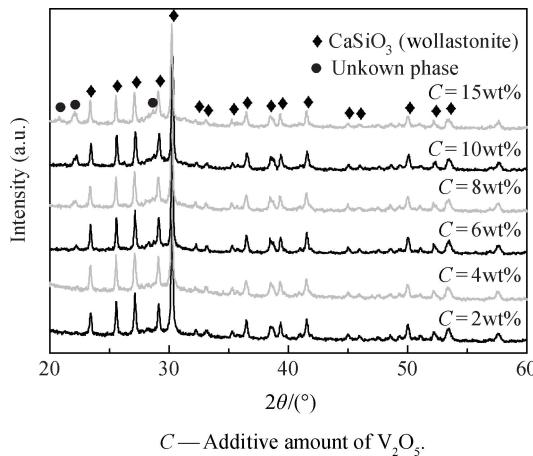


图 2 1 050 ℃下烧结后 Al_2O_3 含量为 1wt% 的不同 V_2O_5 添加量的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{/CaSiO}_3$ 陶瓷 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{/CaSiO}_3$ ceramics with Al_2O_3 content of 1wt% and different additive amounts of V_2O_5 after sintering under 1 050 °C

V_2O_5 将与基体材料 CaSiO_3 及 Al_2O_3 发生反应生成第二相, 即为图 2 中的未知相。由于 Al_2O_3 含量较低, 在图 2 中并未观察到其衍射峰。

先将所有样品都磨平抛光, 再于 1 050 ℃下保温 15 min 进行热腐蚀, 烧结后 Al_2O_3 含量为 1wt% 的不同 V_2O_5 添加量的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{/CaSiO}_3$ 陶瓷 SEM 照片如图 3 所示。可以观察到, 当 V_2O_5 的添加量为 2wt% 时, 陶瓷的致密度较差, 存在大量的气孔; 随着 V_2O_5 添加量的增加, 样品中的气孔逐渐减少, 这主要是由于 V_2O_5 的液相润湿作用促进了晶粒的生长, 填补了晶粒间的空隙, 从而提高了陶瓷的致密度; 当 V_2O_5 的添加量达到 15wt% 时, 陶瓷中的气孔反而增多, 这主要是由过量添加的 V_2O_5 挥发所致。SEM 照片的分析结果与图 1 中体积密度的变化趋势基本一致。

同时, 从图 3 中还可以观察到, 所有样品中均存在大量长条状的晶粒, 且随着 V_2O_5 添加量的增加, 长条状晶粒长度方向的尺寸有所减小、直径方向的尺寸有所增加, 即变得短而粗。 CaSiO_3 属于三斜晶系, 其晶胞参数 $a=1.5426 \text{ nm}$, $b=0.7320 \text{ nm}$, $c=0.7066 \text{ nm}$ (PDF NO. 27-0088)。前期相关研究结果表明, CaSiO_3 在烧结过程中极易发生晶粒的异常长大^[8], 并在陶瓷体内形成闭合的气孔, 从而恶化陶瓷的烧结性能^[9]; 通过在 CaSiO_3 中引入 1wt% 的 Al_2O_3 , 能有效抑制陶瓷晶粒的异常长大, 并使长条状晶粒在长度方向上变短^[14]。通过对图 3

中晶粒形貌的分析可知, 在添加 1wt% Al_2O_3 的基础上, 适量引入 V_2O_5 能够进一步抑制 CaSiO_3 晶粒的异常长大, 同时利用低熔点的 V_2O_5 在烧结过程中形成液相的特性, 还能促进陶瓷晶粒的正常生长, 提高陶瓷的致密度。

将所有样品磨平抛光后, 在原烧结温度下保温 15 min 进行热腐蚀, 饱和体积密度时 Al_2O_3 含量为 1wt% 的不同 V_2O_5 添加量的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{/CaSiO}_3$ 陶瓷 SEM 照片如图 4 所示。可以观察到, 当 V_2O_5 的添加量介于 2wt% ~ 6wt% 范围内时, 经过热腐蚀后的样品表面结构致密, 晶粒间气孔较少; 随着 V_2O_5 添加量的增加, 异常长大的晶粒在长度方向上逐渐变短、径向尺寸逐渐增大, 进一步说明适量 V_2O_5 的引入能够抑制 CaSiO_3 晶粒的异常长大、促进陶瓷晶粒的正常生长。当 V_2O_5 的添加量提升至 8wt% ~ 10wt% 范围内时, 由图 4(d) 与图 4(e) 可见, 陶瓷晶粒尺寸变小且晶粒间气孔增多。陶瓷晶粒尺寸变小的原因有 2 个方面: 一方面是 V_2O_5 添加量的增加进一步抑制了 CaSiO_3 晶粒的长大; 另一方面, V_2O_5 添加量的增加将陶瓷的烧结温度降低至 1 025 ~ 1 050 °C, 相对较低的烧结温度也导致陶瓷晶粒尺寸相对细小。陶瓷晶粒间气孔增多的主要原因是第二相在热腐蚀过程中挥发, 从图 2 中观察到 V_2O_5 添加量提升至 8wt% ~ 10wt% 范围内时出现了明显的第二相衍射峰; 从图 1 中可知, 图 4(d) 与图 4(e) 中陶瓷的体积密度分别为 $2.75 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 与 $2.76 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 具有所有陶瓷样品中最高的体积密度; 最高的体积密度对应着最多的表面气孔, 只能是由于在热腐蚀过程中表面的第二相发生挥发所致; 同时, 还可以推测得知, V_2O_5 与基体材料反应生成第二相的挥发温度低于 1 025 °C。从图 4(f) 中可以观察到, 当 V_2O_5 的添加量达到 15wt% 时, 于 1 000 °C 下烧结后的陶瓷晶粒尺寸进一步减小, 而表面气孔非常少, 这说明 V_2O_5 与基体材料反应生成第二相的挥发温度高于 1 000 °C。

2.2 微波介电性能

图 5 为不同温度下烧结后 Al_2O_3 含量为 1wt% 的不同 V_2O_5 添加量的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{/CaSiO}_3$ 陶瓷介电常数。可以观察到, 介电常数随烧结温度的变化趋势与图 1 中体积密度随烧结温度的变化趋势基本一致, 这主要是由于较高的陶瓷致密度对应着相对较高的介电常数。同时, 从图 5 中还可以观察到, 随着 V_2O_5 添加量的增加, 陶瓷的介电常数呈现逐

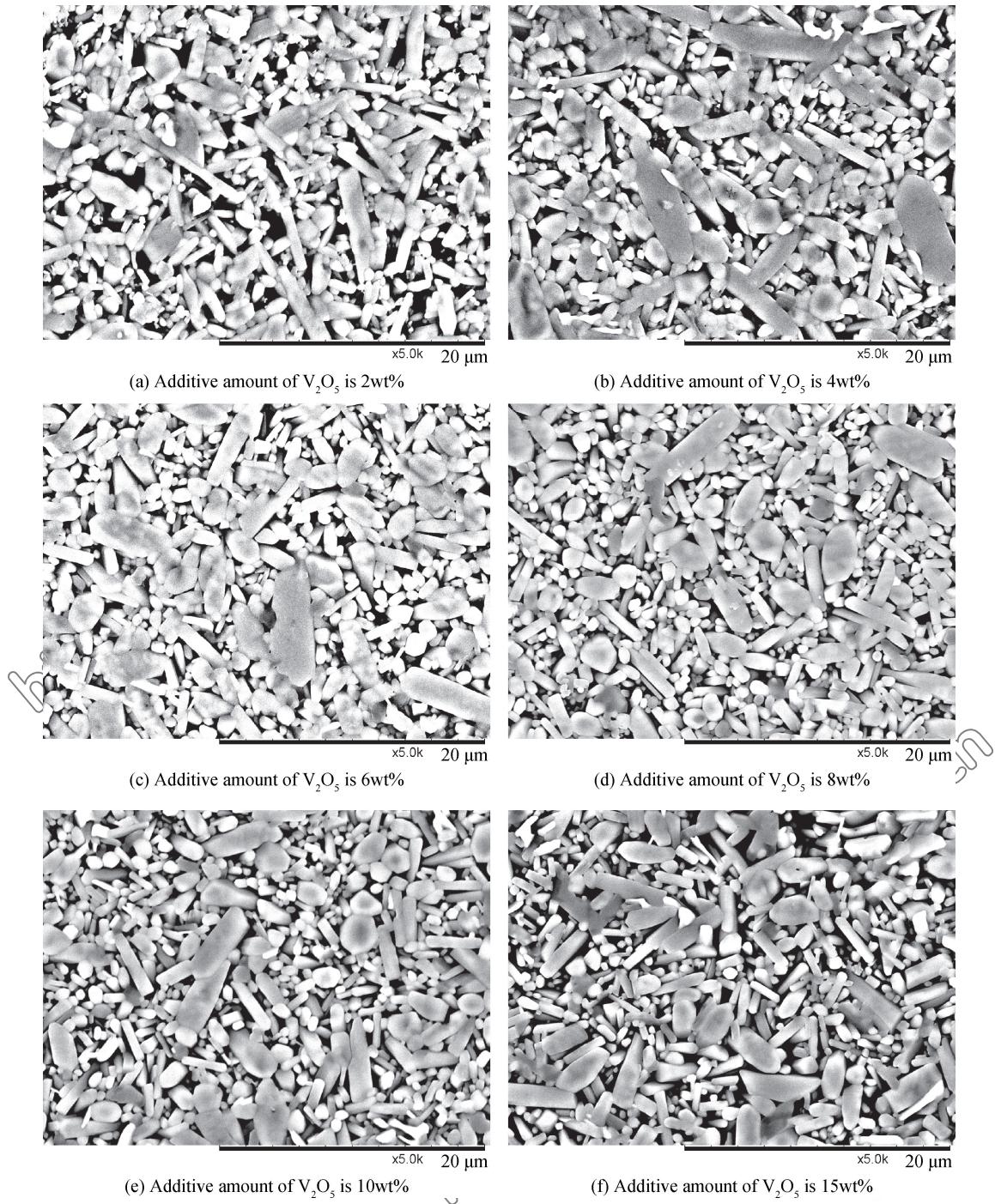
图 3 1 050 °C 下烧结后 Al_2O_3 含量为 1wt% 的不同 V_2O_5 添加量的 V_2O_5 - Al_2O_3 / $CaSiO_3$ 陶瓷 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of V_2O_5 - Al_2O_3 / $CaSiO_3$ ceramics with Al_2O_3 content of 1wt% and different additive amounts of V_2O_5 after sintering at 1 050 °C

渐增大的趋势;这是因为 V^{5+} 与 Si^{4+} 的离子极化率分别为 0.126 与 0.033^[15], 随着 V_2O_5 的引入, V^{5+} 进入晶格替代 Si^{4+} 的位置, 使得陶瓷中的离子极化作用增强, 直接提高了陶瓷的极化率, 从而使介电常数增加^[16]。

图 6 为不同温度下烧结后 Al_2O_3 含量为 1wt%

的不同 V_2O_5 添加量的 V_2O_5 - Al_2O_3 / $CaSiO_3$ 陶瓷品质因数。可以观察到, 当 V_2O_5 的添加量从 2wt% 经由 4wt% 上升到 6wt% 并分别在 1 125、1 100、1 075 °C 下烧结后, 其品质因数分别为 23 546、22 736、21 218 GHz; 当 V_2O_5 的添加量增加到 8wt% 时, 尽管最佳品质因数时的烧结温度已经降低

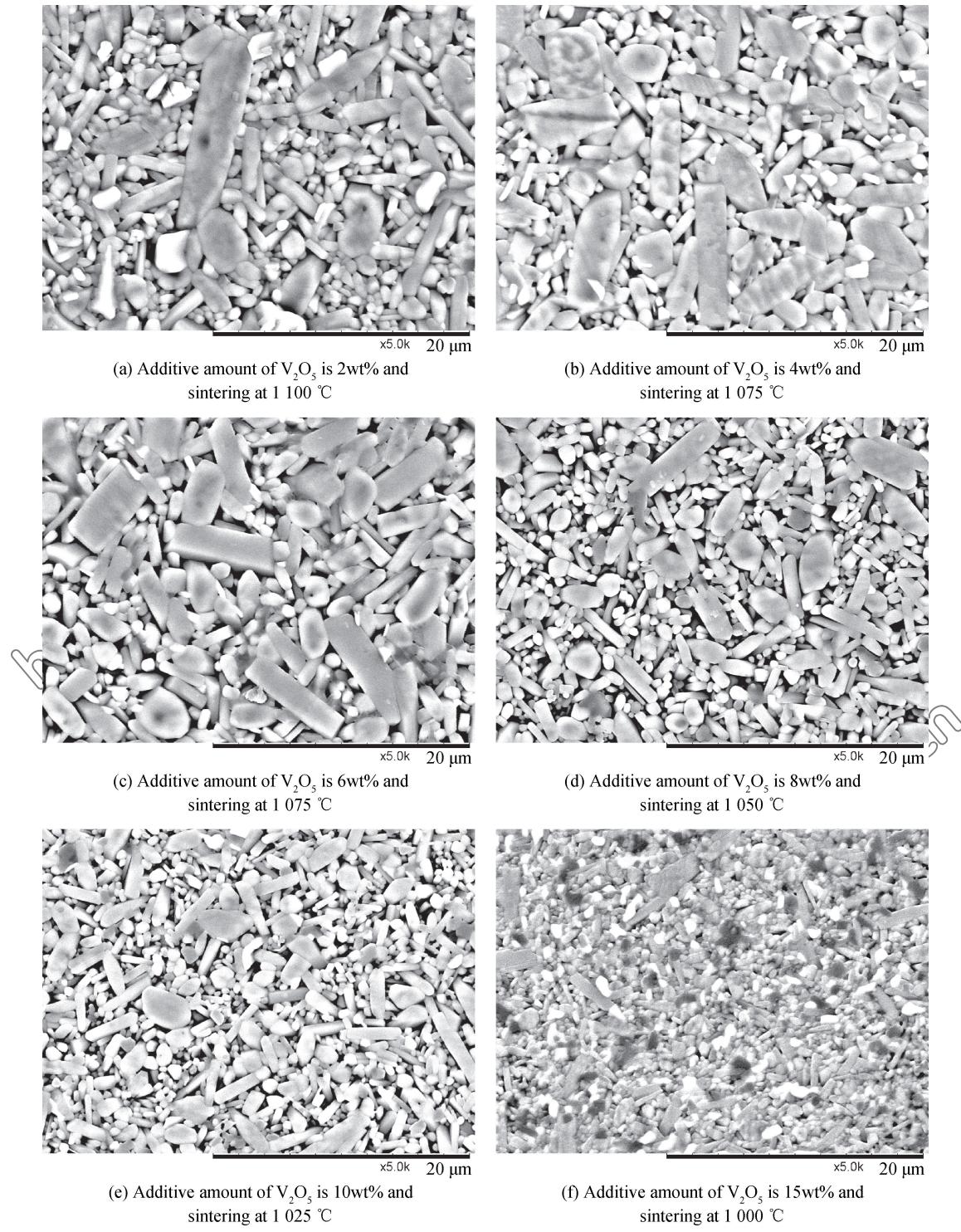


图4 饱和体积密度时 Al_2O_3 含量为 1wt% 的不同 V_2O_5 添加量的 $V_2O_5-Al_2O_3/CaSiO_3$ 陶瓷 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of $V_2O_5-Al_2O_3/CaSiO_3$ ceramics with Al_2O_3 content of 1wt% and different additive amounts of V_2O_5 at saturate bulk densities

至 1050 °C，但其品质因数急剧下降至 14 582 GHz，且随着 V_2O_5 添加量的继续增加，陶瓷的品质因数持续下降。结合图 2 中 XRD 谱图的分析结果可知，当 V_2O_5 的添加量高于 8wt% 时，陶瓷中出现了明

显的第二相，正是由于过量 V_2O_5 的添加导致出现第二相，严重损害了陶瓷的品质因数；只有当 V_2O_5 的添加量低于 6wt% 时，部分 V_2O_5 的挥发致使陶瓷中残留的第二相较少，从而对品质因数的损害较

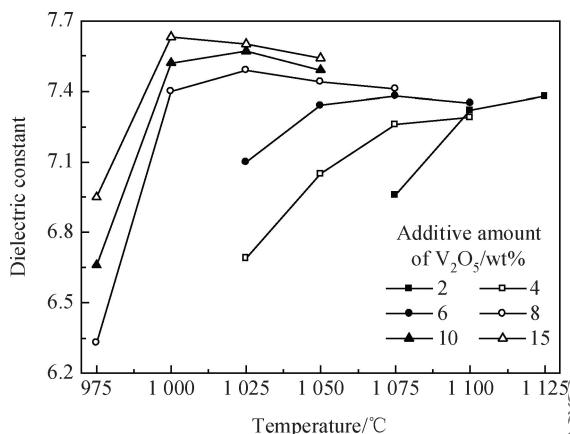


图 5 不同温度下烧结后 Al_2O_3 含量为 1wt% 的不同 V_2O_5 添加量的 V_2O_5 - Al_2O_3 / $CaSiO_3$ 陶瓷介电常数

Fig. 5 Dielectric constants of V_2O_5 - Al_2O_3 / $CaSiO_3$ ceramics with Al_2O_3 content of 1wt% and different additive amounts of V_2O_5 after sintering under different temperatures

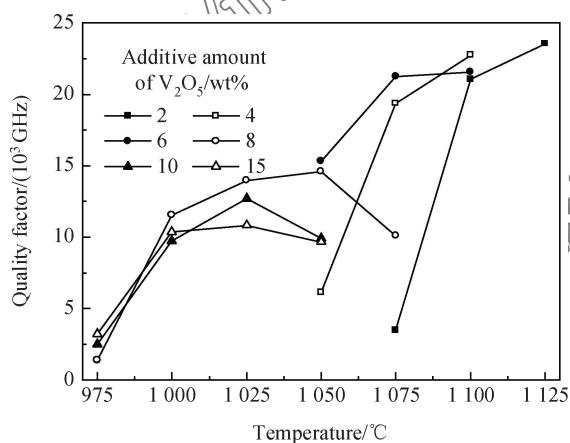


图 6 不同温度下烧结后 Al_2O_3 含量为 1wt% 的不同 V_2O_5 添加量的 V_2O_5 - Al_2O_3 / $CaSiO_3$ 陶瓷品质因数

Fig. 6 Quality factors of V_2O_5 - Al_2O_3 / $CaSiO_3$ ceramics with Al_2O_3 content of 1wt% and different additive amounts of V_2O_5 after sintering under different temperatures

小。同时,结合图 4 中 SEM 照片的分析结果可知,当 V_2O_5 的添加量介于 2wt%~6wt% 范围内时,能有效抑制陶瓷晶粒的异常长大,获得了较为粗大的晶粒且结构致密;而当 V_2O_5 的添加量超过 8wt% 时,陶瓷晶粒细小且出现大量第二相挥发后残留的气孔,从而损害了陶瓷的品质因数。

综合陶瓷的烧结性能与微波介电性能可知,当 V_2O_5 的添加量为 6wt% 时,在 1 075 °C 下烧结后的陶瓷具有良好的综合性能,其介电常数为 7.38,品质因数为 21 218 GHz,且该温度低于 30Pd/70Ag 电极的共烧点,有望实现 LTCC。

3 结 论

(1) 通过在 $CaSiO_3$ 陶瓷中添加 1wt% 的 Al_2O_3 以及一定量的 V_2O_5 , 可以有效利用 V_2O_5 的液相润湿作用, 将陶瓷的烧结温度从 1 250 °C 降低至 1 000 °C。

(2) 添加 V_2O_5 一方面能降低陶瓷的烧结温度,促进陶瓷的致密化进程;另一方面,能起到抑制 $CaSiO_3$ 晶粒异常长大、细化陶瓷晶粒的作用。烧结过程中熔化的 V_2O_5 液相将部分挥发, 未挥发完全的 V_2O_5 将与基体材料反应生成第二相, 第二相也具有较低的熔点, 大量挥发的温度介于 1 000~1 025 °C 范围内。

(3) 当 V_2O_5 的添加量高于 8wt% 时, 尽管能有效降低 $CaSiO_3$ 陶瓷的烧结温度, 但陶瓷中残留的第二相将严重降低陶瓷的品质因数。综合陶瓷的烧结性能与微波介电性能可知, 当 V_2O_5 的添加量为 6wt% 时, 陶瓷在 1 075 °C 下烧结后具有良好的综合性能, 其介电常数为 7.38, 品质因数为 21 218 GHz。

参 考 文 献:

- [1] SEBASTIAN M T, JANTUNEN H. Low-loss dielectric materials for LTCC applications: A review[J]. International Materials Reviews, 2008, 53(2): 57-90.
- [2] 田民波, 梁彤翔. 低介电常数陶瓷复合基板材料[J]. 半导体情报, 1995, 32(6): 7-18.
- [3] 郑振中, 甘国友, 严继康, 等. 低温共烧(LTCC)微波介质陶瓷的研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(增刊 2): 322-328.
- [4] ZHENG Z Z, GAN G Y, YAN J K, et al. Research progress in low temperature co-firing of microwave dielectric ceramics [J]. Materials Review, 2008, 22 (Suppl. 2): 322-328 (in Chinese).
- [5] WANG H P, YANG Q H, LI D H, et al. Sintering behavior and microwave dielectric properties of $MgTiO_3$ ceramics doped with B_2O_3 by sol-gel method[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2012, 28(8): 751-755.
- [6] LEE Y C, CHIANG C S, HUANG Y L. Microwave dielectric properties and microstructures of $Nb_2O_5-Zn_{0.95}Mg_{0.05}TiO_3+0.25TiO_2$ ceramics with Bi_2O_3 addition[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(4): 963-970.
- [7] LIM J B, KIM D H, NAHM S, et al. Effect of B_2O_3 and CuO additives on the sintering temperature and microwave dielectric properties of $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics[J]. Mate-

- rials Research Bulletin, 2006, 41(6): 1199-1205.
- [7] 蔡伟, 江涛, 谭小球, 等. 低温烧结低介硅灰石瓷料的研制[J]. 电子元件与材料, 2002, 21(2): 16-18.
- CAI W, JIANG T, TAN X Q, et al. Development of low dielectric, constant calcium silicate fired at low temperature [J]. Electronic Components & Materials, 2002, 21(2): 16-18 (in Chinese).
- [8] CHAKRADHAR R P S, NAGABHUSHANA B M, CHANDRAPPA G T, et al. Solution combustion derived nanocrystalline macroporous wollastonite ceramics[J]. Material Chemistry and Physics, 2006, 95(1): 169-175.
- [9] WANG H P, ZHANG Q L, YANG H, et al. Synthesis and microwave dielectric properties of CaSiO_3 nanopowder by the sol-gel process[J]. Ceramics International, 2008, 34(6): 1405-1408.
- [10] WANG H P, XU S Q, LU S Q, et al. Dielectric properties and microstructures of CaSiO_3 ceramics with B_2O_3 addition [J]. Ceramics International, 2009, 35(7): 2715-2718.
- [11] ZHU H K, LIU M, ZHOU H Q, et al. Study on properties of $\text{CaO-SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ system glass-ceramic[J]. Materials Research Bulletin, 2007, 42(6): 1137-1144.
- [12] CHANG C R, JEAN J H. Crystallization kinetics and mechanism of low-dielectric, low-temperature, cofirable $\text{CaO-B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(7): 1725-1732.
- [13] CHIANG C C, WANG S F, WANG Y R, et al. Densification and microwave dielectric properties of $\text{CaO-B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system glass-ceramics[J]. Ceramics international, 2008, 34(3): 599-604.
- [14] WANG H P, CHEN J M, YANG W Y, et al. Effects of Al_2O_3 addition on the sintering behavior and microwave dielectric properties of CaSiO_3 ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(3): 541-545.
- [15] 游效曾. 离子的极化率[J]. 科学通报, 1974(9): 419-423.
- YOU X Z. Ionic polarizability[J]. Chinese Science Bulletin, 1974(9): 419-423 (in Chinese).
- [16] 杨秀玲, 丁士花, 宋天秀, 等. V_2O_5 掺杂 $\text{MgTiO}_3-\text{CaTiO}_3$ 陶瓷的介电性能[J]. 电子元件与材料, 2008, 27(10): 32-34.
- YANG X L, DING S H, SONG T X, et al. Dielectric properties of V_2O_5 -doped $\text{MgTiO}_3-\text{CaTiO}_3$ ceramics[J]. Electronic Components and Materials, 2008, 27(10): 32-34 (in Chinese).

Sintering behavior and microwave dielectric properties of CaSiO_3 ceramics doped with V_2O_5 and Al_2O_3

TANG Yushi, MA Xiaofei, LI Denghao, WANG Huanping*,

LEI Ruoshan, YANG Qinghua, XU Shiqing*

(College of Materials Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to reduce the sintering temperature of CaSiO_3 ceramic, by adding 1wt% Al_2O_3 and different amounts of V_2O_5 into CaSiO_3 powders, the effects of V_2O_5 additive amount on the sintering behavior, microstructure and microwave dielectric properties of CaSiO_3 ceramics were investigated. The results show that the appropriate addition of V_2O_5 can not only reduces the sintering temperature of $\text{V}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaSiO}_3$ ceramics from 1 250 °C to 1 000 °C, but also restrict the abnormal growth of CaSiO_3 ceramic grains and refine the ceramic grains. In the sintering process, V_2O_5 will melt and promote the densification process of CaSiO_3 ceramic by liquid phase wetting effect. At the same time, some of V_2O_5 will volatilize, and the non-volatilized V_2O_5 will react with the matrix material to form the second phase, and the emergence of the second phase reduces the quality factor of the ceramic substantially. Taking the sintering behavior and microwave dielectric properties into consideration synthetically, when V_2O_5 additive amount is 6wt%, the $\text{V}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaSiO}_3$ ceramic sintered at 1 075 °C for 2 h has favorable comprehensive properties, the dielectric constant is 7.38 and the quality factor is 21 218 GHz.

Keywords: ceramic-matrix composites; electrical properties; sintering; microwave dielectric properties; CaSiO_3 ; V_2O_5