

堇青石合成的研究进展

张 巍

(派力固(大连)工业有限公司, 辽宁 大连 116600)

摘要: 堇青石是一种具有较低热膨胀系数、良好抗热震性的矿物材料。天然的堇青石矿物原料很少,因此常常采用人工合成的方法来合成堇青石材料。本文根据近年来合成堇青石的最新研究,论述了堇青石合成方法的研究进展,具体包括高纯氧化物高温固相反应合成法、天然矿物高温固相反应合成法、利用工业废料合成法、利用农业废料合成法、溶胶-凝胶法和低温燃烧合成法。目前工业化生产堇青石大多采用天然矿物高温固相反应法,此法虽有众多优点,但同时也存在许多的不足之处。因此,如何能将其他方法用于工业化生产,将成为合成堇青石今后研究中的一个发展方向。

关键词: 堇青石; 矿物合成; 温度; 固相反应; 溶胶-凝胶; 低温燃烧合成

中图分类号: P578.953; TD985

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)04-0747-16

The progress in researches on cordierite material synthesis

ZHANG Wei

(Plibrico (Dalian) Industries Co., Ltd., Dalian 116600, China)

Abstract: Cordierite is a mineral material characterized by low thermal expansion coefficient and good thermal shock resistance. Cordierite mineral material is relatively rare in nature, so cordierite is synthesized usually by the method of artificial synthesis. Based on the newest investigation results of synthetic cordierite, this paper deals with the progress of researches on such synthesis methods of cordierite as high purity oxide solid reaction at high temperature, natural mineral solid reaction at high temperature, the utilization of industrial wasted materials, the employment of agricultural wasted materials, the sol-gel and the low-temperature combustion synthesis. At present, the method of natural mineral solid reaction at high temperature is used for the preparation of cordierite in industry. In spite of a lot of advantages, this method also has many disadvantages. Therefore, the development trend of cordierite synthesis seems to solve the problem as to how to apply other synthesis methods to industrial preparation.

Key words: cordierite; mineral synthesis; temperature; solid state reaction; sol-gel; low-temperature combustion synthesis

堇青石是一种化学组成为富含铁、镁、铝的硅酸盐矿物,分子式为 $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$,其理论组成为 MgO 13.7%, Al_2O_3 34.9%, SiO_2 51.4%(质量分数,下同),密度 $2.6\sim 2.7\text{g}/\text{cm}^3$,熔点 $1460\text{ }^\circ\text{C}$,热膨胀系数较低, $\alpha = 0.15 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ (120°C), $\alpha = (1.0\sim 2.0) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ($20\sim 800^\circ\text{C}$), $\alpha = 1.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$

($25\sim 1000^\circ\text{C}$)。堇青石有3种晶型: α -堇青石(六边对称型结构,在 $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ 快速结晶形成), β -堇青石(斜方晶系, 950°C 下结晶形成,是天然堇青石中常见的晶相)和 μ -堇青石(菱形晶相, 925°C 下由堇青石玻璃相结晶形成,也被称作一种铝镁硅酸盐)。堇青石的晶体结构中因有较大的空隙,对称性较低且

结构不紧密,当温度升高时,分子受热振动有足够的空间,故热膨胀非常小,因此堇青石有良好的抗热震性能和较低的热导率(Sugiura & Kuroda, 1955; Milberg & Blair, 1977; Evans *et al.*, 1980; Vepa & Umarji, 1993)。此外,堇青石还具有介电常数低、介电损耗小、化学稳定性好等优良性能(Hipedinger *et al.*, 2004; Efremov *et al.*, 2011)。堇青石是由含铝量较高的岩石经过中度到高度热力变质作用所形成,多产于片麻岩内或含铝量较高的片岩中,在花岗岩或蚀变火成岩内也时有发现。堇青石晶体多呈短柱状,在晶体内偶而含有硅线石、尖晶石、锆石、磷灰石、云母等包裹体,颜色一般呈浅蓝、深蓝或灰蓝色,部分为无色、白、灰、浅黄、浅紫或浅褐色,而经过风化的,则略带绿色,如果风化程度增加,堇青石可变为云母、绿泥石或是滑石。

天然的堇青石大矿床至今还未被发现(蔡作乾等, 2002; 肖汉宁等, 2006),工业上用的堇青石大都是人工合成出来的。堇青石是一种具有多用途的非金属矿物原料,其最大特性是具有极低的热膨胀系数,它既可作为添加剂与其它材料复合制备成复合材料提高材料的抗热震性能,又可单独作为基体材料来使用,被广泛应用于冶金、电子、汽车、化工、环境保护等领域,可用作优质的耐火材料、电子封装材料、催化剂载体、泡沫陶瓷、生物陶瓷、印刷电路板和低温热辐射材料等(Scardi *et al.*, 1994; Fernández *et al.*, 2002; Camerucci *et al.*, 2003; Zhou *et al.*, 2005; Kolli *et al.*, 2007; Guo, 2008; Wang *et al.*, 2012)。因此,人们对堇青石的研究和应用始终是一个热点(Johnson *et al.*, 2003; Xie *et al.*, 2004; Yamuna *et al.*, 2005; Bruno & Vogel, 2008; Reinsch *et al.*, 2008; 张巍等, 2008a, 2009, 2011a; Zhang *et al.*, 2011)。本文根据近年来堇青石合成的相关报道文献加以汇总,系统地介绍了合成堇青石材料的研究进展情况。

1 合成堇青石的研究进展

由于天然堇青石比较分散,并且大矿床至今没有找到,因此直接利用堇青石作为工业用原料还面临一定的困难,这就需从不同途径来进行人工合成堇青石(Ozel & Kurama, 2010)。堇青石的合成方法主要有:①天然矿物高温固相反应合成堇青石;②高纯氧化物高温固相反应法合成堇青石;③

利用工业、农业产生的废料合成堇青石;④湿化学法合成堇青石;⑤低温燃烧合成法。目前,主要采用固相反应合成堇青石。其中,利用纯度较高的氧化物(MgO、Al₂O₃、SiO₂)化工原料合成堇青石的合成温度较低,产物的纯度较高,但成本较高;利用天然矿物原料合成堇青石成本较低,应用范围广,产量大,但合成温度较高,产物的纯度略低,二者各具优缺点,但较适用于大规模工业化生产的还是利用天然矿物原料合成法。而利用工业废料、农业废料合成堇青石,不仅可以变废为宝,而且还能保护环境,是一种极具发展潜力的合成方法。

1.1 高纯氧化物高温固相反应合成堇青石

使用高纯氧化物通过高温固相反应合成堇青石是最传统的方法。在进行合成堇青石时,分为两个阶段:①MgO + Al₂O₃ → MgAl₂O₄ (< 1 300℃);②2MgAl₂O₄ + 5SiO₂ → Mg₂Al₄Si₅O₁₈ (> 1 300℃)。从上述反应可知,MgAl₂O₄(镁铝尖晶石)是合成堇青石的重要中间产物。因此,适当提高烧结温度可以促进中间相向堇青石转变,加快堇青石的生成速度,增加主晶相的含量。

笔者等(张巍等, 2008b)以纯度分别为≥99.00%(质量分数,下同)、≥95.00%、≥98.50%的Al₂O₃、SiO₂和MgO为原料,按照配比MgO 14.0%、Al₂O₃ 35.0%、SiO₂ 51.0%配料,并以羧甲基纤维素钠为粘结剂,经过100 h球磨(湿磨),再经烘干、过80 μm筛、30~40 MPa单向压力干压成型后,分别在最高合成温度1 300、1 350和1 400℃下进行合成堇青石。由XRD结果看出,当合成温度为1 300℃时,堇青石开始形成,但还剩余部分SiO₂;当合成温度为1 350℃时,堇青石的含量增多,SiO₂衍射线的强度下降;当合成温度升高至1 400℃时,通过纵坐标的衍射强度可知,此时合成堇青石的相对含量是最多的。实验结果表明:在保温时间和冷却速度一定的条件下,合成温度越高,试样中堇青石的相对含量越高;在本实验条件下,堇青石的最佳合成温度为1 400℃。Ghitulica等(2007)以SiO₂、γ-Al₂O₃和MgCO₃为原料,按照配比MgCO₃ 28.0%、γ-Al₂O₃ 35%、SiO₂ 50%配料,用固相法合成出堇青石。结果表明:当温度为1 200℃时,已经有堇青石相的生成;当温度为1 350℃时,体系中仅有堇青石和石英两相存在,并且随着合成温度的升高,堇青石相增加,石英相减少,这与上述笔者合成堇青石的实验结果相同。Shieh等(1995)采用激光熔融法以高纯氧化物为原料也合

成制备出堇青石材料。

Obradovic 等(2012)以 Al_2O_3 、 SiO_2 和 MgO 为原料,按照堇青石的理论组成配料,研究了添加 Bi_2O_3 和机械活化两个因素对合成堇青石的影响,结果表明:由于 Bi_2O_3 具有较大的原子半径,因此 Bi_2O_3 不会进入堇青石的晶格当中,没有破坏堇青石的晶体结构。 $2.5\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ 的添加可以有效降低堇青石的合成温度。未经过活化处理的原料混合物粉末是均匀分布的原始氧化物,而经过不同时间(14、28、56 min)活化处理后的原料混合物粉末颗粒则呈现球状以及不规则的团聚体。由 XRD 结果表明,未经过活化处理的混合物相组成为 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 和 Bi_2O_3 ,经过不同时间(7、14、28 min)活化处理后的原料混合物的氧化物强度衍射峰降低,而经过 56 min 活化处理后,一些 Al_2O_3 和 MgO 的强度衍射峰消失, SiO_2 的强度衍射峰降低,但并没有新的堇青石相生成。由材料活化时间、烧结温度与密度的关系曲线可知,材料经过 56 min 活化处理后,再经过(1300~1400℃)下保温 2 h 烧成后,可获得最大的密度 1.92 g/cm^3 。添加剂 Bi_2O_3 的使用和机械活化双重因素可以起到降低合成堇青石温度的作用,但在本实验条件下经过 1400℃ 烧成后得到的不是单一堇青石相,而是无其他相的堇青石-莫来石复合相。陈国华等(2003)也以 Al_2O_3 、 SiO_2 和 MgO 为原料,按照配比 MgO 14.0%、 Al_2O_3 35.0%、 SiO_2 51.0% 配料,研究了用高纯氧化物合成堇青石时,高能球磨及粉末状态等工艺因素对合成堇青石的影响,结果表明:采用高能球磨过的高纯氧化物作为合成原料时,能够在堇青石合成过程中于较低的温度下出现中间相镁铝尖晶石,并促进中间相向堇青石的转变,加快 α -堇青石相的生成速度。其机理是高能球磨可以细化晶粒,并且使粉末的活性增加,有利于通过机械诱发离子固态扩散和低温出现液相,促进后期的相转变过程。在相同条件下,加压成型使粉末颗粒之间接触面积增大,在烧成过程中易于使 Si^{4+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 离子扩散,促进早期的固相烧结和后期的液相烧结,最终有利于主晶相堇青石的合成。通过高能球磨、加压成型等工艺条件,可在较低温度 1320℃ 下烧结 4 h 合成出堇青石粉体,但得到的堇青石粉体中,主晶相为 α -堇青石,并伴随有少量的 μ -堇青石相,并无莫来石相,这个结果不同于上述的 Obradovic 等(2012)的研究结果。

利用高纯氧化物通过高温固相反应合成堇青石

的方法具有产物纯度高、合成率高等优点,但缺点是成本较高,目前还只停留在实验室研究,对于科学的探索研究具有意义,但用于大规模工业化生产还尚需时日。

1.2 天然矿物高温固相反应合成堇青石

用于合成堇青石的天然矿物原料来源广泛,成本低廉,例如滑石、高岭土、硅藻土、长石等,适用于工业化生产。影响合成堇青石质量的因素主要有化学矿物组成、制备工艺和添加剂的种类等(Lachman *et al.*, 1981; Acimovic *et al.*, 2003; 刘靖轩等, 2007; 杨道媛等, 2009)。

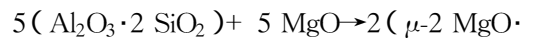
滑石是一种天然的含水硅酸镁矿物,化学式为 $3 \text{MgO} \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。我国具有丰富的优质滑石矿物资源,它们的氧化铁和碱金属氧化物的含量都较低。任晓辉(2013)和段满珍等(2011)分别以苏州土、滑石和工业氧化铝为原料,研究了用固相烧结合成堇青石的烧成制度。任晓辉(2013)首先按照堇青石的理论组成计算出 3 种原料的配比为滑石 39.04%、苏州土 46.08%、工业 Al_2O_3 14.88%,再经过称量、配料、球磨、成形、干燥、烧成工序,制备出堇青石。XRD 图谱表明,在本实验配方下,堇青石的最佳烧成温度为 1350℃。此时,堇青石粉体颗粒形状较完整、规则,粒度较小且均匀,颗粒间结合松散,呈片状堆积,气孔分布均匀。段满珍等(2011)分别采用传统的直接升温法和成核-生长法两种烧成制度合成堇青石,结果表明,采用成核-生长法合成的堇青石的热膨胀系数低于直接升温法;不同的成核时间对合成堇青石的热膨胀系数有差异,适当延长成核时间,对降低堇青石材料的热膨胀系数有利;采用直接升温法合成的堇青石晶粒细小,只有个别大晶粒,看不到玻璃相,小气孔也很多,说明烧成时气孔没有充分排除,而采用成核-生长法合成的堇青石晶粒呈明显的短粗状,发育比较好,晶粒长度一般在 $4 \mu\text{m}$ 左右,大晶粒可达 $7 \mu\text{m}$,晶粒周围有少量玻璃相,气孔分布也比较均匀。在该实验条件下,合成堇青石的最佳烧成制度为成核-生长法,最佳配比为滑石 40.26%、苏州土 59.25%、工业 Al_2O_3 13.82%,最佳合成温度为 1400℃,此时合成堇青石的热膨胀系数为 $(1.6 \sim 1.7) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。曾令可等(2009)以经过 1000℃ 预烧的高岭土和熟滑石以及工业 Al_2O_3 为原料,按照配比滑石 43.0%、高岭土 32.5%、工业 Al_2O_3 24.5% 配料,在烧结温度为 1350℃ 下保温 2 h,合成出纯度达到 85% 以上的片状堇青石粉体。这

种用煅烧过的高岭土代替生粘土来降低制品热膨胀的方法在国外也有过报道(Landon, 1977; Matsuhisa *et al.*, 1981)。在合成堇青石过程中,可引入适量的堇青石熟料作晶核剂,因为堇青石熟料的存在,可以起到高温晶核的作用,会不断建立堇青石的增殖中心,引起新晶体的发育,促使高温下堇青石的形成和发育,在一定程度上缓解了堇青石成核困难的问题。在该实验条件下,当堇青石熟料占 10% 时,堇青石热膨胀系数最小,为 $1.66 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

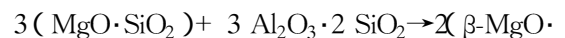
González-Velasco 等(2005)以滑石、高岭土、二氧化硅和氧化铝为原料,按照滑石 40.4%、高岭土 34.5%、 Al_2O_3 20.6%、 SiO_2 4.5% 的配比配料,研究了原料粒度分布对合成堇青石的影响。结果表明,减小原料的颗粒粒度能够降低合成堇青石的起始温度。Bruno 等(2010)也以滑石、氧化铝、黏土和氧化硅为原料合成出多孔堇青石材料。Sandoval 等(2011)以滑石、高岭土、氧化铝为原料,按照滑石 41%、高岭土 37%、 Al_2O_3 22% 配比配料,并以马铃薯淀粉作为结合剂和造孔剂,分别采用微波烧结法和传统烧结法进行合成堇青石多孔材料。结果表明,采用微波烧结法经过 $1\ 325^{\circ}\text{C}$ 保温 15 min 或 $1\ 330^{\circ}\text{C}$ 保温 15 min 烧结后与采用传统烧结法经过 $1\ 330^{\circ}\text{C}$ 保温 240 min 烧结后的相组成一样,均以堇青石作为主晶相,同时伴生有尖晶石相和极少量的刚玉相。采用微波烧结法合成的堇青石多孔材料的孔隙率最高可达 40%,而采用传统烧结法合成的堇青石多孔材料的孔隙率最高可达 55%。虽然采用微波烧结法合成的堇青石多孔材料的孔隙率小于采用传统烧结法的,但是采用微波烧结可以明显缩短烧结时间,节省了能量,同时提供了一个可以在较短烧结时间内获得较高气孔率堇青石材料的途径。

高岭土是一种主要由高岭石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\ \text{SiO}_2 \cdot 2\ \text{H}_2\text{O}$)组成的纯净粘土,我国高岭土资源非常丰富。江伟辉等(2009)以苏州高岭土、广西烧滑石和氧化镁(工业纯)为原料,研究了 3 种原料的含量及烧成温度对合成堇青石的影响。结果表明,合成堇青石的最佳配方组成为高岭土 69%、滑石 22%、 MgO 9%。当滑石和 MgO 过量时,合成的堇青石中含有顽火辉石和镁橄榄石晶相;而当高岭土过量时,合成的堇青石中含有残余石英、方石英或者莫来石等晶相。适当提高合成温度有利于堇青石的合成,降低堇青石材料的热膨胀系数。在本实验中,当合成温度为 $1\ 340^{\circ}\text{C}$ 时,堇青石的热膨胀系数最小,为 1.79

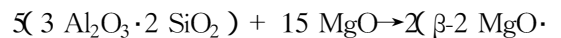
$\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。Kobayashi 等(2000)以高岭石和氢氧化镁为原料,在不添加任何添加剂的情况下合成出致密堇青石,结果表明, μ -堇青石在 950°C 左右开始形成,在 $950 \sim 1\ 200^{\circ}\text{C}$ 温度区间内逐步转变为 α -堇青石,经过 $1\ 350^{\circ}\text{C}$ 烧成后,合成出致密堇青石,相对密度达 $>95.0\%$,热膨胀系数达 $2.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。Benito 等(2012)以高岭土、滑石和水菱镁矿为原料,按照高岭土 76.06%、滑石 7.13%、水菱镁矿 16.81% 的配比配料,采用中子衍射(neutron diffraction)分析方法,研究了堇青石的合成机理。结果表明,在固相反应中,堇青石的合成更易发生在 2 个二元化合物或者 1 个氧化物和 1 个二元化合物之间,而非 3 个化合物之间。合成堇青石的原料不同时,反应机理也不同。当采用天然矿物滑石、高岭土、水菱镁矿作为合成堇青石的原料时,堇青石的合成机理如下:首先是原料的分解,水菱镁矿从 275°C 开始分解为方镁石,直至 600°C ;高岭石在 600°C 左右开始分解为偏高岭石,滑石是最后分解的原料,其衍射峰一直存在至 700°C 。由中子衍射分析结果可知,当温度达到 915°C 左右时,偏高岭石与方镁石反应生成 μ -堇青石和尖晶石,反应式如下:



当温度达到 $1\ 150^{\circ}\text{C}$ 左右时,原顽火辉石与莫来石反应生成 β -堇青石和尖晶石,反应式如下:



当温度达到 $1\ 180^{\circ}\text{C}$ 左右时,莫来石与方镁石反应生成 β -堇青石和尖晶石,反应式如下:



当温度达到 $1\ 200^{\circ}\text{C}$ 左右时, μ -堇青石转化为 β -堇青石。这个研究结果是首次以天然矿物作为原料通过高温固相反应观察到 μ -堇青石的存在,同时也得到了不同于其他科研工作者采用像溶胶-凝胶等液相方法合成堇青石的研究结果,即尖晶石的强度衍射峰随着合成温度的提高而增加,而非其他研究结果中的 μ -堇青石与尖晶石反应形成 α -堇青石,伴随尖晶石的减少。

此外,有学者研究了添加剂对以高岭土和滑石为主要原料合成堇青石性能的影响。刘振英(2011)在以苏州高岭土、滑石和镁砂为原料合成堇青石的基础上,按照苏州土 55%、滑石 30%、镁砂 15% 的配

比配料后,研究了添加剂 Bi_2O_3 的添加量对合成堇青石性能的影响,结果表明,添加适量的 Bi_2O_3 能促进堇青石的烧结,同时也能降低制品的热膨胀系数。当添加量 Bi_2O_3 6%、烧成制度为 $1\ 350^\circ\text{C}$ 下保温 3 h 时,可以合成出主晶相为单一堇青石相的材料,试样的平均热膨胀系数为 $2.08 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$,低于未添加 Bi_2O_3 试样的平均热膨胀系数 $2.37 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。赵军等(2007)以煤系高岭土、滑石、镁砂为原料,按照煤系高岭土 75%、滑石 17.5%、镁砂 7.5% 的配比配料后,研究了 4 种添加剂 Li_2CO_3 、 TiO_2 、 BaCO_3 和锆英石对合成堇青石粉体的影响,结果表明, Li_2CO_3 和 BaCO_3 在试样烧结过程中起助熔作用,引入适量的 Li_2CO_3 、 BaCO_3 和锆英石均能降低合成堇青石的热膨胀系数。当添加 2% 的 BaCO_3 时,合成堇青石的热膨胀系数最小,为 $1.84 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

红柱石是一种无水铝硅酸盐矿物,化学式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$,具有广泛的应用(张巍,2012)。一般开采的矿石中常含有 75%~85% 红柱石,其余为少量伴生矿物,如叶蜡石、云母、金红石和刚玉等。Bejjajoui 等(2010)以红柱石和“Ghassoul”粘土(富硅镁石粘土, *stevensite-rich clay*, $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}$)为原料,按照 $\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}$ 43.7%、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 56.3% 的配比配料后,经过干磨、加压成形等工序后,分别在 $1\ 150^\circ\text{C}$ 、 $1\ 250^\circ\text{C}$ 和 $1\ 350^\circ\text{C}$ 下保温 2 h 合成堇青石,结果表明,经过 $1\ 150^\circ\text{C}$ 和 $1\ 250^\circ\text{C}$ 烧成后,试样中合成的堇青石含量极低,还残留红柱石成分,硅镁石转变为顽火辉石和方石英。经过 $1\ 350^\circ\text{C}$ 烧成后,体系中无其它相,均为堇青石相,合成堇青石的热膨胀系数($25 \sim 1\ 300^\circ\text{C}$)为 $5.3 \times 10^{-6}/\text{K}$,这个数值要比 Lee 和 Kriven(2003)、Chotard 等(2008)合成出的堇青石的热膨胀系数大。

海泡石是一种纤维状的水合硅酸镁矿石,化学式为 $2\ \text{MgO} \cdot 3\ \text{SiO}_2 \cdot n\ \text{H}_2\text{O}$ (Dogan *et al.*, 2008),利用海泡石来合成堇青石的报道并不多见。Zhou 等(2011)以海泡石和氧化铝等为原料,以玉米淀粉为造孔剂,按照海泡石:氧化铝 = 100:45.5(质量分数)的配比配料,经过湿磨、干压成型、烧结后,在($1\ 100 \sim 1\ 350$) $^\circ\text{C}$ 下保温 2 h 烧成制度下合成出多孔堇青石,由 TG/DSC 曲线看出,当温度为 886°C 时出现一个明显的峰值,同时伴随 1.6% 质量损失,这个数值明显低于理论值的 5.11%,这是由于 Al_2O_3 、 SiO_2 和其他杂质的存在而产生的。Nagata 等(1974)也指

出,海泡石的晶体结构在此阶段被完全破坏。由 XRD 曲线看出,当温度为 $1\ 200^\circ\text{C}$ 时,开始出现极少量的堇青石,随着温度的升高,堇青石的含量不断增加。当温度为 $1\ 350^\circ\text{C}$ 时,堇青石的含量最多,此时合成堇青石的热膨胀系数分别为 $4.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ ($25 \sim 600^\circ\text{C}$)和 $4.3 \times 10^{-6}/\text{K}$ ($25 \sim 1\ 000^\circ\text{C}$),该数值要高于纯净堇青石的热膨胀系数($1.0 \sim 2.0$) $\times 10^{-6}/\text{K}$ ($20 \sim 1\ 000^\circ\text{C}$)。Oliveira 和 Fernandes(2002)将其归因于原料中含有的玻璃相、碱金属氧化物和碱土金属氧化物(Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 等)的存在。当玉米淀粉达 8% 且材料经过 $1\ 250^\circ\text{C}$ 烧成后,合成的多孔堇青石气孔尺寸为 $1.4 \sim 1.9\ \mu\text{m}$ 的占 60.7%(体积比),为 $10\ \mu\text{m}$ 的占 14.7%(体积比),且气孔的形成并未明显降低材料的强度。

硅藻土是一种主要由微生物-硅藻的硅质细胞壁构成的生物化学沉积岩,其主要成分为二氧化硅以及一些化合水。Goren 等(2006a)以硅藻土、滑石、氧化铝为原料合成堇青石,结果表明,滑石在较宽的温度范围内产生分解($650 \sim 960^\circ\text{C}$),同时伴随着 μ -堇青石的形成;在 980°C 左右, μ -堇青石开始向 α -堇青石转变。由 XRD 曲线看出,经过 $1\ 300^\circ\text{C}$ 下保温 1 h 和 $1\ 350^\circ\text{C}$ 下保温 1 h 烧成后,体系中已形成堇青石相,但仍有方石英相、刚玉相和尖晶石相。分别经过 $1\ 350^\circ\text{C}$ 下保温 5 h 和 $1\ 400^\circ\text{C}$ 下保温 1 h 烧成后,方石英相、刚玉相和尖晶石相完全消失。因此,烧结时间和烧结温度是提高堇青石合成率的两个重要因素。经过 $1\ 400^\circ\text{C}$ 下保温 1 h 烧成后合成的堇青石材料的热膨胀系数为 $1.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$,密度为 $2.47\ \text{g}/\text{cm}^3$,这两项指标非常接近理论值。

累托石是一种具有特殊结构、较为罕见的层状硅酸盐粘土矿物,主要分布在亚洲、欧洲和北美洲。Wu 等(2004)以累托石、滑石、氧化铝为原料,按照累托石 50.4%、滑石 37.7%、氧化铝 11.9% 的配比配料后,经混料、湿磨、过筛、干燥、加压成型、烧成后,合成出堇青石,结果表明,合成堇青石的热膨胀系数随着合成温度的升高先减小后增大,当烧成制度为 $1\ 270^\circ\text{C}$ 下保温 2 h 时,合成堇青石的热膨胀系数最低,为 $1.96 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$;当合成温度在 $1\ 200 \sim 1\ 300^\circ\text{C}$ 区间时,体系中为堇青石相和少量的玻璃相;当温度升高至 $1\ 350^\circ\text{C}$ 时,堇青石已部分发生分解,产生莫来石相和大量的玻璃相。因此,采用累托石作为合成堇青石的原料,堇青石的合成温度范围较宽。

矾土是一种土状矿物,主要成分是氧化铝,主要

用于炼铝和制备耐火材料(张巍等, 2010, 2011b; Zhang & Dai, 2010)。Wu等(2013)以煅烧矾土、滑石和石英为原料,按照矾土 39.80%、滑石 41.64%、石英 18.56%的配比较料后,经混料、球磨、加压成型、烧成后,首次以矾土为原料合成出堇青石,结果表明,当温度为1 300℃时,石英转化为方石英,矾土转化为刚玉,堇青石相开始形成;在1 300~1 400℃区间,随着温度的升高,镁铝尖晶石相逐渐减少,堇青石相逐渐增多;当1 420℃时,体系内无其它相,均为堇青石相。由此说明,采用矾土作为合成堇青石的原料,合成温度范围较宽,为1 300~1 420℃,在该温度区间内,随着温度的升高,堇青石的含量逐渐增多,材料的热膨胀逐渐减小;当温度为1 370℃时,合成的堇青石粉体具有最大的显气孔率和吸水率及最小的体积密度;当温度为1 420℃时,合成的堇青石粉体具有最低的热膨胀系数 $2.10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,粉体的粒径分布在0.1~8 μm 。

利用天然矿物通过高温固相反应合成堇青石的方法虽有合成温度较高、能耗较大等不足,但该方法具有原料来源广和来源多、产物产量大、合成成本低等优点,因此天然矿物原料高温固相反应法仍是目前工业上大规模生产合成堇青石的主要方法。

1.3 利用工业废料合成堇青石

由于我国工业化进程的不断加快,随之也产生了大量的工业固体废弃物。我国对这些工业废料主要采取的措施是作为工业垃圾废弃或者掩埋,这不但浪费大量的人力、财力、物力,同时也占据了大量的存储空间,对环境造成一定的污染。因此,如果能够将这些工业废料加以再生利用,不仅可以节约国家的矿物资源和能源,而且也减少了对环境的污染(Lu & Yu, 2007; Xu & Peng, 2009; 张巍, 2013),非常具有现实意义。近年来,用工业废料作为原料来合成堇青石的研究逐渐成为热点。

菱镁矿风化石为菱镁矿矿山的废弃物。罗旭东等(2011)以菱镁矿风化石为原料,先将菱镁矿风化石经650℃轻烧,保温1.5 h,再按照菱镁矿风化石轻烧粉 19%、叶蜡石粉 77%、 SiO_2 微粉 4%的配比较料,经球磨、成型、养护、干燥后,分别在1 350、1 400、1 450、1 500℃保温2 h烧成,结果表明,采用菱镁矿风化石与叶蜡石为原料合成堇青石的最佳烧成温度为1 400℃;当温度大于1 400℃,试样结晶度降低,堇青石和方石英晶粒尺寸减小;当温度为1 500℃时,堇青石相消失,溶于玻璃相中。罗旭东等(2012, 2013)

还以菱镁矿风化石、工业氧化铝、 SiO_2 微粉为原料,按照菱镁矿风化石轻烧粉 15%、工业氧化铝 35%、 SiO_2 微粉 50%的配比较料后,在其中分别添加氧化铬、氧化镧和氧化铈作为添加剂合成堇青石粉体,结果表明,上述原料经过1 350℃烧成可以合成出堇青石粉体。添加剂离子 Cr^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{4+} 的引入可与堇青石形成有限的置换固溶,堇青石相晶胞参数及晶胞体积由于 Cr^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{4+} 的固溶作用而有所增加。添加剂的引入活化了晶格,促进了系统中正负离子的扩散,同时有利于试样中玻璃相的形成,玻璃相的增加降低了系统晶相的相对含量。当氧化铬含量为1.2%时,试样的相对结晶度最低。氧化镧比氧化铈具有更好的助烧性,加入氧化镧的堇青石试样相对结晶度明显低于加入氧化铈的堇青石试样相对结晶度。

铝型材表面处理过程中会产生大量的乳白色胶体废液,经脱水沉淀即为工业废渣。刘艳春等(2010)和于岩等(2004, 2008)分别以这些铝型材工业废渣、黏土、滑石为原料,合成出堇青石。刘艳春等(2010)首先将预烧后的工业废渣湿法球磨2 h后过筛、干燥,再将黏土、滑石预烧后湿法球磨24 h,过筛、烘干,根据配方混合处理后的铝型材工业废渣、黏土、滑石,经球磨、成型、干燥、烧成等工序制备出堇青石粉体。结果表明,铝型材工业废渣颗粒细小,比表面积大,表面能高,活性大,促进了固相反应的进行,有利于固相反应形成堇青石。但是废渣中存在的大量碱金属以及碱土金属氧化物对合成堇青石不利,所以铝废渣的用量应尽量少,即氧化铝的含量不应比理论组成高太多。在该实验条件下,利用铝型材工业废渣合成堇青石的最佳配比为茂名高岭土 26.85%、滑石 44.15%、铝型材工业废渣 29.00%,最佳合成制度为1 380℃下保温4 h。虽然利用铝型材工业废渣可以合成出堇青石,但是通过该文献不难看出,合成温度范围很窄,在1 340℃下烧结体中含有堇青石、镁铝尖晶石和方石英相,随着温度的升高,堇青石衍射峰强度逐渐增大。在1 360℃以后方石英相消失,1 370℃以后镁铝尖晶石相消失,1 380℃下衍射图谱中仅有堇青石的衍射峰,此时堇青石发育完全,呈片状结构。但当温度为1 390℃时,试样中出现大量的莫来石相,堇青石相的含量明显降低,堇青石表面呈现明显的玻璃相和变形,此时堇青石晶相已部分分解为莫来石相和玻璃相。于岩等(2004, 2008)以粘土 24%、滑石 22%、铝型材工业废

渣 48%、 SiO_2 微粉 6% 为基础配方, 研究了铝型材工业废渣中的杂质 K_2O 和 CaO 对合成堇青石的影响。由于铝型材工业废渣中含有少量的 Fe_3O_4 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 和 Na_2O 等杂质, 这些杂质在不同的用量范围内对堇青石的形成有不同的影响。该研究有助于确定不同杂质在原料中允许的存在量, 为选择其他原料提供可靠依据。其研究结果表明, K_2O 杂质含量在 0.23% ~ 1.1% 之间, 对合成堇青石影响不大, 堇青石含量为 88% ~ 90%; 当 K_2O 杂质含量从 1.1% 增加到 1.3% 时, 堇青石的量从 90% 下降到 87%; CaO 杂质含量在 1.2% ~ 2.5% 之间对合成堇青石有利, 在 2.5% ~ 2.8% 之间, 堇青石含量开始下降。因此, 系统中杂质最佳存在量分别为 K_2O 1.1% 和 CaO 2.5%。适量 K_2O 、 CaO 杂质的存在能促使系统在高温下形成少量的液相, 这些液相可以提高固相反应的反应速度, 因此提高了反应形成的堇青石含量。但当杂质含量过多时, 体系内液相量继续增加, 促使部分已形成的堇青石分解, 表现出堇青石含量降低。

粉煤灰为燃煤火力发电厂的固体废弃物, 主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 , 常用于建筑材料等 (Goni & Guerrero, 2008)。王琦等 (2012) 以工业固体废弃物富铝粉煤灰和菱镁矿为原料, 研究了菱镁矿加入量对制备堇青石质多孔材料的影响, 结果表明, 当菱镁矿 15%、粉煤灰 85%、烧成制度为 1 250 °C 下保温 3 h 时, 可以合成出堇青石含量较多、显气孔率达 48%、孔径为 20 ~ 40 μm 、体积密度为 1.27 g/cm^3 、抗压强度为 38 MPa、抗折强度为 29 MPa 的堇青石质多孔耐火材料。Shao 等 (2004) 以粉煤灰为原料合成出堇青石粉体, 由 XRD 曲线看出, 试样先后经过 840 °C 下保温 2 h 和 1 020 °C 下保温 2 h 热处理后, 粉煤灰中的 α -石英相和莫来石相完全消失, 堇青石为主晶相, 伴随有 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}$ 相和 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 相生成。 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 相的生成是由于粉煤灰中含有的 Fe_2O_3 含量较多。Goren 等 (2006b) 以粉煤灰、滑石、二氧化硅和氧化铝为原料合成出堇青石粉体, 结果表明, 试样经过 1 350 °C 下保温 3 h 烧成后, 体系中仅有 α -堇青石相; 经过 1 375 °C 下保温 1 h 烧成后, 体系中也是仅有 α -堇青石相, 由此可见, 烧成温度和烧成时间对于合成堇青石都具有重要作用。Dong (2006)、Zhang (2007) 等也以粉煤灰为原料, 在 1 300 °C 左右合成出堇青石, 制品强度可达 65 MPa, 热膨胀系数 α 为 $4.21 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 。

煤矸石是采煤过程中的副产物, 废弃耐火材料是高温工业产生的固体废弃物。彭犇等 (2010) 以煤矸石、首钢用后滑板砖和首钢用后镁碳砖为原料, 加入造孔剂, 按照煤矸石 59.12%、用后滑板砖 10.8%、用后镁碳砖 10.08%、造孔剂 20% 的配比配料, 制备出多孔堇青石材料, 结果表明, 以煤矸石、废弃滑板砖和镁碳砖为原料合成多孔堇青石的最佳合成制度为 1 350 ~ 1 400 °C, 保温时间为 3 ~ 6 h。当加入复合添加剂后, 烧成制度为 1 350 °C 下保温 3 h 时, 可以合成出显气孔率为 44.9%, 抗折强度为 17.6 MPa, 热膨胀系数为 $2.14 \times 10^{-6}/\text{K}$, 荷重软化点为 1 290 °C, 气孔分布均匀、贯通的多孔堇青石材料。杨留栓等 (2011) 也以煤矸石、工业氧化铝、氧化镁和氧化硅为原料, 按照煤矸石 50%、工业 Al_2O_3 20%、 MgO 12.5%、 SiO_2 17.5% 的配比配料, 在烧成制度为 1 150 ~ 1 250 °C、保温时间 3 ~ 5 h 下, 合成出堇青石粉体, 粉体呈不规则颗粒状。

在上述各实验中, 将工业废料 (菱镁矿风化石、铝型材厂工业废渣、粉煤灰、煤矸石、废弃耐火材料) 作为合成堇青石的原料使用, 不仅可以通过高温固相反应合成出性能优良的堇青石材料, 而且还释放了废弃物占用的空间, 缓解了工业废弃物对自然环境的危害。如果能将这些科研成果运用到合成堇青石的工业化生产中, 不仅具有经济效益, 还具有巨大的社会效益。

1.4 利用农业废料合成堇青石

稻壳作为农业废料, 其中含有大量的 SiO_2 , 处理这种农业废料的常用方法是将其燃烧, 这就产生了严重的环境污染。如果使用其作为合成堇青石的原料, 不仅可以降低合成成本, 而且还能将农业废料进行再生利用, 减少了环境污染, 符合国家的“三农”政策和可持续发展战略, 同上述利用工业废料合成堇青石一样具有经济效益和社会效益。

Naskar 和 Chatterjee (2004) 以稻壳、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9.15 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6.12 \text{H}_2\text{O}$ 和去离子水为原料, 采用溶胶-凝胶法合成出堇青石, 并对比了采用其他两种 SiO_2 来源的原料 TEOS 和白炭黑合成堇青石的性能。结果表明, 由 DTA、TG、XRD 和 FTIR 曲线看出, 以稻壳为原料合成的样品, 经过 400 °C 下保温 1 h 和 600 °C 下保温 1 h 烧成后, 试样中仅有方石英相; 经过 800 °C 下保温 1 h 烧成后, 试样中开始出现镁铝尖晶石相 (MgAl_2O_4), 并且随着烧成温度提高至 1 200 °C, 该相逐渐增多; 经过 1 300 °C 下保温 1

h 烧成后,方石英相消失, α -堇青石相成为主晶相。经过1400℃下保温1h烧成后, α -堇青石相的转变基本完成,仍残存有少量的镁铝尖晶石相。以TEOS为原料合成的样品,经过400~800℃下保温1h烧成后, SiO_2 仍以无定形态存在;经过1000℃下保温1h烧成后,试样中开始出现 μ -堇青石相和镁铝尖晶石相(MgAl_2O_4),并且这两相一直存在至1200℃下保温1h烧成后;经过1300℃下保温1h烧成后, α -堇青石相开始形成;经过1400℃下保温1h烧成后, α -堇青石相完全形成,试样中无其他相存在。以白炭黑为原料合成的样品,经过400~1200℃下保温1h烧成后,试样中为无定形 SiO_2 相和 MgAl_2O_4 相;经过1300℃下保温1h烧成后,无定形 SiO_2 相消失, α -堇青石相为主晶相,仍残存有少量 MgAl_2O_4 相;经过1400℃下保温1h烧成后, α -堇青石相完全形成,试样中无其他相存在。采用3种 SiO_2 来源的原料合成堇青石,以稻壳为硅源时 α -堇青石是通过中间相方石英和 MgAl_2O_4 形成的,以TEOS为硅源时 α -堇青石是通过中间相 μ -堇青石和 MgAl_2O_4 形成的,以白炭黑为硅源时 α -堇青石是通过中间相 MgAl_2O_4 形成的。由SEM照片可以看出,采用3种 SiO_2 来源的原料经过1400℃下保温1h烧成后合成出的堇青石粉体的颗粒形状均为不规则形状,并有团聚现象;但以稻壳为原料合成的堇青石粉体的粒径分布范围广,为105~290nm,而以TEOS和白炭黑为原料合成的堇青石粉体的粒径分布范围较窄,分别为490~580nm和90~205nm。

郭伟等(2010,2011;Guo *et al.*,2010)以稻壳和分析纯的 Al_2O_3 、 MgO 为原料,采用高温固相反应法合成出堇青石,并在此基础上研究了分别掺杂 La_2O_3 和 Nd_2O_3 对合成堇青石的影响,结果表明,未掺杂添加剂时 α -堇青石的起始形成温度为1300℃;分别掺杂适量的 La_2O_3 和 Nd_2O_3 后, α -堇青石的起始形成温度为1100℃,与上述Naskar和Chatterjee(2004)采用稻壳为原料未添加任何添加剂合成出的堇青石相比,合成温度明显降低。随着 La_2O_3 添加量的增加,多孔堇青石材料的强度增大,但热膨胀系数也随之增加。因此,以稻壳为原料可以合成出 α -堇青石,添加剂的使用明显降低了堇青石的合成温度。在该实验条件下添加剂的最佳掺杂量分别为 La_2O_3 5%、 Nd_2O_3 3%。当 La_2O_3 掺杂量达5%时,多孔堇青石材料的热膨胀系数为 $3.03 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$,略

大于未添加 La_2O_3 的材料的热膨胀系数 $2.42 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

1.5 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是用含高活性组分的化合物为前驱体,在液相条件下通过水解、缩合化学反应,形成透明稳定的溶胶,然后经陈化,凝胶胶粒间缓慢聚合,发展为三维网络结构的凝胶(Disich & Hinz,1982)。溶胶-凝胶法具有化学计量准确、烧结温度低、反应过程易于控制、产品纯度高等优点,但不足之处是成本高、工艺复杂、干燥时易收缩等(陈立宗等,2011)。

周爱军等(2012)和黄世峰等(2003)分别以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和正硅酸乙酯(TEOS)为主要原料制备出堇青石粉体。首先按照 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 : \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 : \text{TEOS} = 4 : 2 : 5$ (摩尔比)配料,具体过程为:将正硅酸乙酯与乙醇溶液按摩尔比1:4充分混合均匀,其次取 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶于一定量水中,质量比为1:2.93:3.39。将溶液滴加到正硅酸乙酯和乙醇的混合溶液中后,搅拌的同时添加硝酸或氨水作催化剂,分别调节其pH值为2和7。而后再经静置、烘干和煅烧等工序后合成出堇青石粉体。结果表明,当溶胶的pH=7时,有助于堇青石晶型的析出和粉体的低温烧结致密化;随着煅烧温度的提高,堇青石的结晶程度越来越好;当温度为1200℃时,体系内 μ -堇青石的衍射峰消失,主晶相全部由 α -堇青石组成;当溶胶的pH=2、温度为1200℃时,合成出的堇青石材料具有良好的介电性能。堇青石形成过程为:非晶态 $\rightarrow \mu$ -堇青石 $\rightarrow \alpha$ -堇青石。但徐静等(2011)得出了不同于以上作者的研究结果,他们以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、正硅酸乙酯(TEOS)为主要原料,按照 MgO 24.7%、 Al_2O_3 31.3%、 SiO_2 44.0%的配比配料,在烧成制度为1200℃、2h下合成出高纯度的 β -堇青石,其形成过程为:非晶态 $\rightarrow \mu$ -堇青石 $\rightarrow \beta$ -堇青石。在此基础上,徐静等(2011)通过在原料中引入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 研究了CuO掺杂量对合成堇青石的影响,结果表明,当掺杂量 $\text{CuO} < 15\%$ 时,随着CuO掺杂量的增大,堇青石粉体的平均粒度逐渐减小,堇青石粉体为均匀单相固溶体;当掺杂量 $\text{CuO} > 15\%$ 时,随着CuO掺杂量的增大,堇青石粉体的平均粒度逐渐增大,同时结晶状况下降,体系内形成了第2相——石榴石晶体。因此,在本实验条件下,CuO最佳掺杂量为CuO5%。El-Buایشi等(2012)以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6$

H_2O 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ 和硅酸为原料, 经过 $1\ 350^\circ\text{C}$ 下保温 2 h 烧成后, 合成出 α -堇青石粉体, 并研究了堇青石的烧成和结晶行为, 结果表明, 凝胶经过 600°C 下保温 2 h 煅烧后仍为非晶态, 而后分别经过 850 、 900 、 $1\ 000$ 、 $1\ 100$ 、 $1\ 200$ 、 $1\ 300$ 和 $1\ 350^\circ\text{C}$ 下保温 2 h 烧成; 经过 900°C 烧成后, 体系中开始形成 μ -堇青石相和尖晶石相。对照 DTA 曲线, μ -堇青石的结晶发生在 987°C 。 μ -堇青石在 $1\ 000^\circ\text{C}$ 的结晶证明了凝胶是单相均匀的。 μ -堇青石相向 α -堇青石相转变需要经历键断裂和原子重排的过程, 这就意味着 μ -堇青石结构的局部破坏要先于 α -堇青石结晶的开始, 因此 α -堇青石相从被破坏的无序结构中形成。从凝胶经过 $1\ 200^\circ\text{C}$ 烧成后的 XRD 曲线看出, 体系中的主晶相为 α -堇青石相, 对照 DTA 曲线得出 α -堇青石相从无序结构中结晶出来发生于 $1\ 305^\circ\text{C}$ 。经过 $1\ 350^\circ\text{C}$ 下保温 2 h 烧成后, μ -堇青石相已全部转变为 α -堇青石相, 同时伴生有少量的尖晶石相。

Menchi 和 Scian(2005) 以 $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、TEOS、酚醛树脂、水为原料, 形成溶胶前驱体, 采用两种烧成方式经 $1\ 300^\circ\text{C}$ 下保温 2 h 烧成后制备堇青石粉体, 分别是置于空气气氛下烧成和置于埋炭中烧成, 结果表明, 烧成温度在 $800 \sim 1\ 170^\circ\text{C}$ 之间时, 相组成为 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $(\text{Mg}, \text{Al})\text{SiO}_3$ 以及微量的石英; 烧成温度为 $1\ 215^\circ\text{C}$ 时, 石英相明显增多, 方石英相和 $4 \text{MgO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ 相开始形成, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $(\text{Mg}, \text{Al})\text{SiO}_3$ 相仍然存在。此时, 微量的堇青石相开始形成; 烧成温度为 $1\ 280^\circ\text{C}$ 时, 石英相消失, 堇青石成为主晶相, 方石英相、 $4 \text{MgO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ 相和 $(\text{Mg}, \text{Al})\text{SiO}_3$ 相仍然存在; 当烧成温度为 $1\ 300^\circ\text{C}$ 时, 方石英和无定形 SiO_2 与 $4 \text{MgO} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ 和 $(\text{Mg}, \text{Al})\text{SiO}_3$ 相互作用反应生成堇青石。采用两种烧成方式制备的多孔堇青石粉体的气孔率不同, 采用在埋炭中烧成制备的多孔堇青石粉体性能更优, 孔径范围在 $50 \sim 90 \text{ nm}$ 。

El-Buaishi 等(2013) 分别以硅溶胶、勃姆石溶胶和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 为一组原料和 TEOS、三异丙氧基铝 $(\text{Al}(\text{OPri})_3)$ 、乙醇镁 $(\text{Mg}(\text{OEt})_2)$ 、盐酸和乙醇为另一组原料, 并采用传统烧成和放电等离子烧成 (spark-plasma sintering, SPS) 两种烧成方法合成制备出堇青石粉体。放电等离子烧成是一项可以降低烧成温度、使粉末快速烧成致密的技术 (Eser &

Kurama, 2012; An *et al.*, 2012)。其研究表明, 以硅溶胶、勃姆石溶胶和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 为原料采用传统烧成法合成堇青石粉体的最佳烧成制度为 $1\ 400^\circ\text{C}$ 下保温 2 h, 合成出的致密堇青石粉体的相对密度为 $91 \sim 96\%$, 断裂韧性为 $2.88 \sim 3.67 \text{ MPa m}^{1/2}$ 。以 TEOS、 $\text{Al}(\text{OPri})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 、盐酸和乙醇为原料采用传统烧成法经过 $1\ 400^\circ\text{C}$ 下保温 2 h 烧成后, 材料没有完全烧成, 提高烧成温度后, 气孔率仍未下降, 经过 $1\ 450^\circ\text{C}$ 烧成后产生了更多的气孔, 合成堇青石粉体的相对密度只有 $77\% \sim 88\%$ 。而以 TEOS、 $\text{Al}(\text{OPri})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 、盐酸和乙醇为原料采用放电等离子烧成法合成堇青石粉体时, 可以在 $1\ 400^\circ\text{C}$ 下保温 1 min 或者 $1\ 350^\circ\text{C}$ 下保温 7 min 烧成制度下获得致密堇青石粉体, 材料的相对密度为 99% , 断裂韧性达 $4.02 \sim 4.06 \text{ MPa m}^{1/2}$ 。由 XRD 曲线看出, 采用放电等离子烧成法合成的堇青石粉体中没有液相生成。因此从 El-Buaishi 等(2013) 的研究中可以看出, 采用放电等离子烧成法合成出的堇青石粉体与采用传统烧成法合成出的堇青石粉体相比, 具有烧成时间较短、烧成温度较低、相对密度较高和断裂韧性较大等优点。Petrovic 等(2003) 也以 TEOS、三异丙氧基铝 $(\text{Al}(\text{OPri})_3)$ 、乙醇镁 $(\text{Mg}(\text{OEt})_2)$ 、盐酸和乙醇为原料, 并采用不同制备方法合成出堇青石, 结果表明, 3 种制备方法制得的凝胶都具有较好的均匀性。由 DTA 和 XRD 曲线看出, 采用 3 种制备方法合成堇青石时, 均是先出现 μ -堇青石相, 并伴生有少量尖晶石相, μ -堇青石相的结晶温度分别为 978.5 、 990.0 和 963.5°C , 这与文献 (Janackovic *et al.*, 1997) 报道的 μ -堇青石从单相的均匀的凝胶中结晶出的温度 $1\ 000^\circ\text{C}$ 左右相符合。经过 $1\ 050^\circ\text{C}$ 煅烧后, 其中由 $\text{Al}(\text{OPri})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 溶解于异丁醇方法制得的凝胶煅烧后出现微弱的 α -堇青石相强度衍射峰, 而其他两种方法制得的凝胶煅烧后无 α -堇青石相。根据由该法制得的凝胶经过不同温度 (900 、 $1\ 100$ 、 $1\ 200$ 、 $1\ 300$ 、 $1\ 350^\circ\text{C}$) 烧成后的 XRD 曲线看出, 经过 900°C 烧成后, 试样的主晶相为 μ -堇青石相, 伴生有微弱的尖晶石相的强度衍射峰; 经过 $1\ 100^\circ\text{C}$ 烧成后, μ -堇青石相开始向 α -堇青石转变, μ -堇青石相的强度衍射峰比 900°C 烧成后的弱。经过 $1\ 200^\circ\text{C}$ 烧成后, 体系中的相组成与 $1\ 100^\circ\text{C}$ 烧成后的一样, 只是 μ -堇青石相的强度衍射峰变弱, 而 α -堇青石相的强度衍射峰变强。经过 $1\ 300^\circ\text{C}$ 烧成后, 体系中已无 μ -堇青石相和尖晶石相, α -堇青石相已

全部转变为 β -堇青石相(modulated β -cordierite)。

此外,还有大量学者研究了元素掺杂对溶胶-凝胶法合成堇青石的影响。Sei 等(1997)以金属醇盐为原料,研究了 B_2O_3 对堇青石烧结性能的影响,结果表明,掺杂适量的 B_2O_3 能显著降低堇青石的合成温度。Sen 等(2000)研究了掺杂适量的 P_2O_5 对合成堇青石的影响,结果表明,掺杂适量的 P_2O_5 能增加活化能,促进 μ -堇青石向 α -堇青石的转变,但掺杂量过大时会出现非稳定态的影响。Luo 等(2003)研究了掺杂 B_2O_3 和 P_2O_5 后合成堇青石的微观结构,结果表明,掺杂适量的 B_2O_3 和 P_2O_5 可以有效降低堇青石的合成温度,减小粉体粒度,有利于与其他金属材料复合。陈立富等(1994)研究了掺杂 Bi_2O_3 对合成堇青石的影响,结果表明,当合成温度为 1000°C 、掺杂量 Bi_2O_3 5% 时,能明显促进堇青石的结晶和烧结。

近年来,在溶胶-凝胶法合成堇青石粉体的基础上演变出一种新的合成方法,即溶胶-微乳液-凝胶法。采用该方法合成堇青石时,可以解决用溶胶-凝胶法合成堇青石时出现的粉体团聚的问题。陆浩然等(2011)以 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 TEOS 为前驱体原料的溶胶,使其增溶于 Triton X-100/正己醇/环己烷反相微乳液体系中,合成出堇青石纳米粉体。其中,Triton X-100 和正己醇体积比为 13:10,Triton X-100/*n*-Hexanol(二者质量比 2:1)作为表面活性剂,环己烷为油相(Triton X-100 + *n*-Hexanol)和环己烷质量比为 3:2,研究结果表明:采用溶胶-微乳液-凝胶法合成纳米堇青石的最佳 pH 值为 5.5,微乳液体系的最佳增溶温度为 45°C ,合成出的堇青石纳米粉体粒径分布均匀,平均粒径为 150 nm,能在 950°C 下低温致密化烧结,具有良好的介电性能。添加剂 Bi_2O_3 的添加有利于降低烧结温度,促进 α -堇青石的直接析晶。

溶胶-微乳液-凝胶法是一种合成堇青石粉体的新方法,与溶胶凝胶法、微乳液法相比,所得粉体团聚较低,表面活性高,形貌规则均一,表现出其它湿化学方法所不具备的优点,在国内外均少有报道(Zhou *et al.*, 2006)。

1.6 低温燃烧合成法

低温燃烧合成法(LCS)是一种能够简便快捷地获得氧化物或复合氧化物超细粉体的制备技术(李纹霞等,1999)。近年来,采用低温燃烧合成法来合成堇青石粉体的研究在国内外开始兴起,有关这方

面的报道较少。

Hong 等(1994)以 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、无定形白炭黑、尿素和硝酸铵为原料,采用低温燃烧法合成出堇青石粉体,结果表明,当煅烧温度为 1000°C 时,出现尖晶石相;当煅烧温度为 1100°C 时,尖晶石和白炭黑通过固相反应生成 μ -堇青石,部分白炭黑在 1100°C 左右转化为方石英,尖晶石和方石英继续发生固相反应,不断形成 μ -堇青石;当煅烧温度为 1200°C 时, μ -堇青石转变为 α -堇青石,但在此温度下,体系中主晶相仍为尖晶石和方石英;当煅烧温度为 1250°C 时,体系中为单一 α -堇青石相。由该相变过程可知,通过燃烧合成法制备堇青石的合成过程不同于溶胶-凝胶法,该法是先形成尖晶石和方石英,这两相相互作用再生成 μ -堇青石,而溶胶-凝胶法则是在 1000°C 左右直接生成 μ -堇青石,进而 μ -堇青石转化为 α -堇青石,但是,如果 TEOS 在和铝和镁的醇盐混合前没有在一定程度上水解,那么尖晶石则会形成。合成的堇青石气孔率较高,粉体是由大量的粒径小于 $0.2 \mu\text{m}$ 的圆形微粒组成,平均粒径为 $18 \mu\text{m}$ 左右。引入 1%~5% 添加剂 KNO_3 后,能有效提高堇青石粉体的相对密度。

何英等(2009)以硝酸铝、硝酸镁和硅酸为原料,尿素为燃料,硝酸铵为燃烧助剂,按照 MgO 16.8%、 Al_2O_3 27.4%、 SiO_2 55.8% 的化学计量配比混合溶液,采用低温燃烧合成法合成出堇青石粉体,并研究了添加剂 Bi_2O_3 、 B_2O_3 和 P_2O_5 对合成堇青石粉体的影响。实验结果表明,当未掺杂任何添加剂时,粉体在合成温度低于 850°C 时为非晶态, 900°C 时首先析出 μ -堇青石相, 1050°C 时开始析出 α -堇青石相, 1100°C 时 μ -堇青石相明显减少, α -堇青石相明显增多, 1200°C 时得到单相 α -堇青石,其析晶过程为:非晶态 $\rightarrow \mu$ -堇青石 $\rightarrow \alpha$ -堇青石;当掺杂复合添加剂(Bi_2O_3 5%、 B_2O_3 2.5%、 P_2O_5 2.5%)时,粉体在 850°C 时仍为非晶态,说明掺杂添加剂对析晶的起始温度无明显影响,但温度在 900°C 时, α -堇青石与 μ -堇青石同时析晶且以 α -堇青石相为主,大于 950°C 时晶相基本为单相的 α -堇青石,说明所选添加剂能促进 μ -堇青石向 α -堇青石的相转变或促进 α -堇青石相的直接析晶。在何英等(2010,2011)的其他研究中,发现单一掺杂 Bi_2O_3 也能促进 μ -堇青石向 α -堇青石的相转变或促进 α -堇青石相的直接析晶,使 α -堇青石相的析出温度从 1050°C 降到 900°C ,最佳掺杂量为 Bi_2O_3 5%。

Ianos 等(2009)以 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、Syloid 为原料,分别以尿素(CH_4N_2O)、 C_2H_7NO 的混合物和 $C_6H_{18}N_4$ 为燃料,分别按照配比 $Mg(NO_3)_2:Al(NO_3)_3:SiO_2:CH_4N_2O:C_2H_7NO=2:4:5:10:20/13$ 和 $Mg(NO_3)_2:Al(NO_3)_3:SiO_2:C_6H_{18}N_4=2:4:5:80/21$ 配料,采用低温燃烧合成法合成出堇青石粉体,并得出了不同于以上作者的研究结果:无论是以尿素和 C_2H_7NO 的混合物为燃料还是以 $C_6H_{18}N_4$ 为燃料,反应过程均是先生成尖晶石和方石英,而后这两相再通过固相反应直接形成 α -堇青石,反应式为 $2MgAl_2O_4 + 5SiO_2 \rightarrow Mg_2Al_4Si_5O_{18}$,没有产生上述作者研究结果中的中间相 μ -堇青石。 $1200^\circ C$ 左右体系内开始形成堇青石相。经过 $1300^\circ C$ 下保温 1 h 烧成后,以 $C_6H_{18}N_4$ 为燃料的体系内仅为单一的 α -堇青石相,反应式为: $2Mg(NO_3)_2 + 4Al(NO_3)_3 + 5SiO_2 + (40/21)C_6H_{18}N_4 \rightarrow Mg_2Al_4Si_5O_{18} + (80/7)CO_2 + (120/7)H_2O + (248/21)N_2$ 。而以尿素和 C_2H_7NO 的混合物为燃料的体系内则是以 α -堇青石相为主晶相,但还有尖晶石相和方石英相,这是由于以 $C_6H_{18}N_4$ 为燃料时,生成的尖晶石具有更高的比表面积,活性大,更易与 SiO_2 晶粒发生反应生成堇青石。

采用低温燃烧法,并掺杂适量的添加剂,可在较低温度下合成出以 α -堇青石为晶相的粉体。该方法优点是合成温度较低,合成温度较传统方法降低 $300^\circ C$ 以上,合成的粉体粒径小而均匀。缺点是原料成本较高、工艺较复杂,适用于实验室理论研究,尚不适于规模化工业性生产。

2 结语

近年来,我国在堇青石合成方法的研究上已取得一定的进展,某些合成方法已达到领先于国外的水平。预计今后对堇青石合成的研究将会集中在如下几方面:

(1)降低合成温度。无论采用何种方法来合成堇青石,如果能研究出可以继续降低合成温度的方法,都能解决合成堇青石烧结时间长的问题,进而可以降低能源消耗,节省资源。

(2)添加剂的选择。目前在合成堇青石时,已有一定数量的添加剂可供选择,但是添加剂的机理研究尚浅,且在采用不同方法合成堇青石时可选择

的添加剂种类尚少。此外,适当与适量添加剂的掺杂虽能降低堇青石的合成温度,但同时也提高了材料的热膨胀系数和介电常数。因此,用于堇青石合成的添加剂机理的研究与添加剂种类的继续开发将会成为今后堇青石合成研究中的一个热点。

(3)抑制堇青石的分解。堇青石的生成条件比较苛刻,其生成温度与分解温度接近,即烧成温度范围窄,在较低温度下没有明显的堇青石生成,提高温度又会导致堇青石的分解,产生大量的玻璃相。如果能研究出抑制堇青石分解的方法,将会提高堇青石制品的使用温度,使这种具有低热膨胀系数、良好抗热震性能的材料具有更广阔的应用领域。

(4)实验室研究过渡到工业化生产。目前工业化生产堇青石,大多采用天然矿物高温固相反应法,此法虽有原料来源广、成本低等优点,但同时也存在许多的不足之处,例如,矿物原料不可再生,合成温度高,能耗大,产物纯度低等。文中所述的利用工业废料合成法和利用农业废料合成法不仅可以合成出性能优良的堇青石材料,而且还对工业废料和农业废料加以了再生利用,既保护了环境,符合国家提出的“低碳、环保”可持续发展战略,又节约了成本,因此不但具有经济价值,还具有社会价值,将这些方法实际应用到大规模的工业化生产中指日可待。而溶胶-凝胶法、低温燃烧合成法以其合成温度低、产品纯度高、粒度均匀等优点具有潜在的价值,但其目前存在的主要问题是,原料为有机化合物,价格较高,合成工艺较繁琐等。因此,将这些方法应用到工业化生产之前尚需解决的问题就是降低生产成本,缩短生产周期,这也是这些方法合成堇青石今后研究中的一个发展方向。

References

- Acimovic Z, Pavlovic L, Trumbulovic L, et al. 2003. Synthesis and characterization of the cordierite ceramics from non standard raw materials for application in foundry[J]. *Materials Letters*, 57(18): 2651~2656.
- An L, Ito A and Goto T. 2012. Effect of sintering temperature on the transparency and mechanical properties of lutetium aluminum garnet fabricated by spark plasma sintering[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 32: 3097~3102.
- Bejaoui R, Benhammou A, Nibou L, et al. 2010. Synthesis and characterization of cordierite ceramic from Moroccan stevensite and an-

- dalusite[J]. *Applied Clay Science*, 49(3):336~340.
- Benito J M, Turrillas X, Cuello G J, *et al.* 2012. Cordierite synthesis. A time-resolved neutron diffraction study[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 32:371~379.
- Bruno Giovanni and Vogel Sven. 2008. Calculation of the Average coefficient of thermal expansion in oriented cordierite polycrystals[J]. *Journal of The American Ceramic Society*, 91(8):2646~2652.
- Bruno Giovanni, Efremov Alexander M and Brown Donald W. 2010. Evidence for and calculation of micro-strain in porous synthetic cordierite[J]. *Scripta Materialia*, 63(3):285~288.
- Cai Zuogan, Wang Lian and Yang Gen. 2002. *Dictionary of Ceramic Material*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 125~127(in Chinese).
- Camerucci M A, Urretavizcaya G and Cavalieri A L. 2003. Sintering of cordierite based material[J]. *Ceramics International*, 29(2):159~168.
- Chen Guohua and Liu Xinyu. 2003. Influence of high-energy ball milling on phase components and transformation mechanism of cordierite ceramics[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 13(6):1420~1424(in Chinese with English abstract).
- Chen Lifu and Dai Peng. 1994. Synthesis of cordierite with Bi_2O_3 additive[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 22(5):497~499 (in Chinese with English abstract).
- Chen Lizong, Xu Jing, Wu Shouping, *et al.* 2011. Research advances of sol-gel technology based cordierite material synthesis[J]. *Shandong Science*, 24(6):30~35(in Chinese with English abstract).
- Chotard T, Soro J, Lemerrier H, *et al.* 2008. High temperature characterisation of cordierite-mullite refractory by ultrasonic means[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(11):2129~2135.
- Disich H and Hinz P. 1982. History and principles of the sol-gel process and some new multicomponent oxide coatings[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48(1):11~16.
- Dogan M, Turhan Y, Alkan M, *et al.* 2008. Functionalized sepiolite for heavy metal ions adsorption[J]. *Desalination*, 230(1):248~268.
- Dong Y C, Liu X Q, Ma Q L, *et al.* 2006. Preparation of cordierite-based porous ceramic micro-filtration membranes using waste fly ash as the main raw material[J]. *Journal of Membrane Science*, 285(1):173~181.
- Duan Manzhen, Yang Lirong and Huang Zhuanhong. 2011. Firing schedule of synthesized cordierite[J]. *Refractories*, 45(4):285~287(in Chinese with English abstract).
- Efremov Alexander M, Bruno Giovanni and Wheaton Bryan R. 2011. Texture coefficients for the simulation of cordierite thermal expansion: A comparison of different approaches[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(3):281~290.
- El-Buaishi Nozhat Mofteh, Jankovic-Castvan Ivona, Jokic Bojan, *et al.* 2012. Crystallization behavior and sintering of cordierite synthesized by an aqueous sol-gel route[J]. *Ceramics International*, 38:1835~1841.
- El-Buaishi Nozhat Mofteh, Veljovic Djordje, Jokic Bojan, *et al.* 2013. Conventional and spark-plasma sintering of cordierite powders synthesized by sol-gel method[J]. *Ceramics International*, 39:5845~5854.
- Eser O and Kurama S. 2012. A comparison of sintering techniques using different particle sized β -SiAlON powders[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 32:1343~1347.
- Evans D L, Fischer G R, Geiger J E, *et al.* 1980. Thermal expansions and chemical modifications of cordierite[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 63(11):629~634.
- Fernández-Ruiz R, Furió M, Galisteo F C, *et al.* 2002. Chemical analysis of used three-way catalysts by total reflection X-ray fluorescence[J]. *Analytical Chemistry*, 74(21):5463~5469.
- Ghitulica C, Andronescu E, Nicola O, *et al.* 2007. Preparation and characterization of cordierite powders[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(2):711~713.
- Goni S and Guerrero A. 2008. Modifications of the C-S-H gel by hydration at 40°C of belite cements from coal fly ash class C[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(1):209~214.
- González-Velasco J R, Ferret R, López-Fonseca R, *et al.* 2005. Influence of particle size distribution of precursor oxides on the synthesis of cordierite by solid-state reaction[J]. *Powder Technology*, 153(1):34~42.
- Goren R, Gomez H and Ozgur C. 2006a. Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and alumina[J]. *Ceramics International*, 32(4):407~409.
- Goren R, Ozgur C and Gomez H. 2006b. The preparation of cordierite from talc, fly ash, fused silica and alumina mixtures[J]. *Ceramics International*, 32(1):53~56.
- Guo Huachen. 2008. Sintering, crystallization, and properties of CaO doped cordierite-based glass-ceramics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 455(1):298~302.
- Guo Wei, Lu Hongbin and Feng Chunxia. 2010. Influence of La_2O_3 on preparation and performance of porous cordierite from rice husk[J]. *Journal of rare earths*, 28(4):614~617.
- Guo Wei, Lu Hongbin, Feng Chunxia, *et al.* 2010. Influence of Nd_2O_3 on porous cordierite prepared from rice husk[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 39(4):1025~1029(in Chinese with English abstract).
- Guo Wei, Lu Hongbin, Feng Chunxia, *et al.* 2011. Synthesis of porous cordierite using rice husk as silica source and pore forming agent[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 30(2):431~434(in Chinese with English abstract).

- He Ying, Guo Junming, Liu Guiyang, *et al.* 2011. Effect of bismuth oxide on phase transformation and sintering characteristics of cordierite powder by low-temperature combustion[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 45(1): 132~136 (in Chinese with English abstract).
- He Ying, Huang Zhaolong, Zhai Fengrui, *et al.* 2010. Effect of bismuth oxide addition on the phase transformation and sintering of cordierite powder via low temperature combustion[J]. March of Honghe University, 8(2): 1~4 (in Chinese with English abstract).
- He Ying, Zhou Heping, Huang Zhaolong, *et al.* 2009. Low-temperature combustion synthesis of cordierite powder and its properties[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 38(z1): 63~66 (in Chinese with English abstract).
- Hipeding N E, Scian A N and Aglietti E F. 2004. Magnesia-ammonium phosphate bonded cordierite refractory castables: phase evolution on heating and mechanical properties[J]. Cement and Concrete Research, 34(1): 157~164.
- Hong C S, Ravindranathan P, Agrawal D K, *et al.* 1994. Synthesis and sintering of amorphous cordierite powders by a combustion method[J]. Journal of Materials Science Letters, 13(18): 1361~1363.
- Huang Shifeng, Hou Wenping, Wang Yingzi, *et al.* 2003. Preparation of cordierite nanocrystalline powder by sol-gel process[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 22(6): 35~38 (in Chinese with English abstract).
- Ianos Robert, Lazău Ioan and Păcurariu Cornelia. 2009. Solution combustion synthesis of α -cordierite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 480(2): 702~705.
- Janackovic D, Jokanovic V, Kostic-Gvozdenovic L, *et al.* 1997. Synthesis and formation mechanism of submicrometre spherical cordierite powders by ultrasonic spray pyrolysis[J]. Journal of Materials Science, 32(1): 163~168.
- Jiang Weihui, Yu Qinxian, Miao Lifeng, *et al.* 2009. Effect of different raw materials and synthesis temperature on the thermal expansion coefficient of synthetic cordierite[J]. Journal of Ceramics, 30(3): 318~321 (in Chinese with English abstract).
- Johnson R, Ganesh I, Saha B P, *et al.* 2003. Solid state reactions of cordierite precursor oxides and effect of CaO doping on the thermal expansion behaviour of cordierite honeycomb structures[J]. Journal of Materials Science, 38(13): 2953~2961.
- Kobayashi Yuichi, Sumi Katsuhiro and Kato Etsuro. 2000. Preparation of dense cordierite ceramics from magnesium compounds and kaolinite without additive[J]. Ceramics International, 26(7): 739~743.
- Kolli M, Hamidouche M, Fantozzi G, *et al.* 2007. Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolinit[J]. Ceramics International, 33(8): 1435~1443.
- Lachman I M, Bagley R D and Lewis R M. 1981. Thermal expansion of extruded cordierite ceramic[J]. Ceramic Bulletin, 60(2): 202~206.
- Landon T E. 1977. Method of Preparing Crack-Free Monolithic Polycrystalline Cordierite Substrates[P]. US Patent: 4001028, 01204.
- Lee S J and Kriven W M. 2003. Fabrication of low thermal expansion and low dielectric ceramic substrates by control of microstructure[J]. Journal of Ceramic Processing Research, 4: 118~121.
- Li Wenxia and Yin Sheng. 1999. Low-temperature combustion synthesis of ultrafine ceramic powder[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 27(1): 71~78 (in Chinese with English abstract).
- Liu Jingxuan, Xue Qunhu, Zhou Yongsheng, *et al.* 2007. Influence of additives on synthetic temperature and thermal expansion coefficient[J]. China Ceramic Industry, 14(3): 1~3 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yanchun, Zeng Lingke, Zhu Jie, *et al.* 2010. Study on influence factors of flake cordierite synthesized using waste slag of aluminum[J]. Journal of Instrumental Analysis, 29(7): 663~668 (in Chinese with English abstract).
- Liu Zhenying. 2011. Effects of Bi_2O_3 on properties of synthesizing cordierite[J]. Non-Metallic Mines, 34(3): 55~57 (in Chinese with English abstract).
- Lu Haoran, Wang Shaohong, Hou Zhaoxia, *et al.* 2011. Sol-emulsion-gel synthesis of cordierite ceramic nanopowder[J]. Journal of Synthetic Crystals, 40(1): 155~160 (in Chinese with English abstract).
- Lu Zhixin and Yu Yanwen. 2007. Reuse and reproduction of used refractories[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 46(z1): 63~64.
- Luo L H, Zhou H P and Xu C. 2003. Microstructural development on sol-gel derived cordierite ceramics doped B_2O_3 and P_2O_5 [J]. Materials Science and Engineering B, 99(1~3): 348~351.
- Luo Xudong, Qu Dianli and Xie Zhipeng. 2013. Influence of La^{3+} , Ce^{4+} on phase transition and sintering property of cordierite material prepared by solid reaction[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 31(2): 203~210 (in Chinese with English abstract).
- Luo Xudong, Qu Dianli and Zhang Guodong. 2012. Influence of chromic oxide on cordierite material prepared from decomposed magnesite[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 31(1): 71~74 (in Chinese with English abstract).
- Luo Xudong, Qu Dianli, Zhang Guodong, *et al.* 2011. Structure characterization of cordierite synthesized from decomposed magnesite pyrophyllite[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 27(3): 434~438 (in Chinese with English abstract).
- Matsuhisa T, Soejima S and Yamamoto N. 1981. Cordierite Ceramics

- Honeycomb and A Method for Producing the Same [P]. US Patent : 4295892 , 10220.
- Menchi A M and Scian A N. 2005. Mechanism of cordierite formation obtained by the sol-gel technique [J]. *Materials Letters* , 59(21) : 2 664~2 667.
- Milberg M E and Blair H D. 1977. Thermal expansion of cordierite [J]. *Journal of the American Ceramic Society* , 60(7) : 372~373.
- Nagata H , Shimoda S and Sudo T. 1974. On dehydration of bound water of sepiolite [J]. *Clays Clay Miner.* , 22 : 285~293.
- Naskar M K and Chatterjee M. 2004. A novel process for the synthesis of cordierite ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) powders from rice husk ash and other sources of silica and their comparative study [J]. *Journal of the European Ceramic Society* , 24(13) : 3 499~3 508.
- Obradovic N , Dordevic N , Filipovic S , *et al.* 2012. Influence of mechanochemical activation on the sintering of cordierite ceramics in the presence of Bi_2O_3 as a functional additive [J]. *Powder Technology* , 218 : 157~161.
- Oliveira F A C and Fernandes J C. 2002. Mechanical and thermal behaviour of cordierite-zirconia composites [J]. *Ceramics International* , 28(1) : 79~91.
- Ozel E and Kurama S. 2010. Effect of the processing on the production of cordierite-mullite composite [J]. *Ceramics International* , 36(7) : 1 033~1 037.
- Peng Ben , Yue Changsheng , Gong Xiawei , *et al.* 2010. Preparation of porous cordierite from coal gangue and abandoned refractory materials [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing* , 32 (4) : 499~503 (in Chinese with English abstract).
- Petrovic R , Janackovic D J , Zec S , *et al.* 2003. Crystallization Behavior of Alkoxy-Derived Cordierite Gels [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* , 28(1) : 111~118.
- Reinsch S , Nascimento M L F , Müller R , *et al.* 2008. Crystal growth kinetics in cordierite and diopside glasses in wide temperature ranges [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids* , 354(52) : 5 386~5 394.
- Ren Xiaohui. 2013. Research on the preparation of cordierite with kaolin-talc-alumina [J]. *Advanced Ceramics* , (3) : 11~13 in Chinese with English abstract).
- Sandoval M L , Talou M H , Souto P M de , *et al.* 2011. Microwave sintering of cordierite precursor green bodies prepared by starch consolidation [J]. *Ceramics International* , 37(4) : 1 237~1 243.
- Scardi P , Sartori N , Giachello A , *et al.* 1994. Thermal stability of cordierite catalyst supports contaminated by Fe_2O_3 , ZnO and V_2O_5 [J]. *Journal of the European Ceramic Society* , 13(3) : 275~282.
- Sei T , Eto K and Tsuchiya T. 1997. The role of boron in low-temperature synthesis of indialite (α - $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) by sol-gel process [J]. *Journal of Materials Science* , 32(11) : 3 013~3 019.
- Sen M , Yany J and Ferreira J M F. 2000. Microstructural evolution in sol-gel derived P_2O_5 -doped cordierite powders [J]. *Journal of the European Ceramic Society* , 20(12) : 2 191~2 197.
- Shao Hua , Liang Kaiming , Zhou Feng , *et al.* 2004. Characterization of cordierite-based glass-ceramics produced from fly ash [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids* , 337(2) : 157~160.
- Shieh Y N , Rawlings R D and West D R F. 1995. Constitution of laser melted Al_2O_3 - MgO - SiO_2 ceramics [J]. *Materials Science and Technology* , 11(9) : 863~869.
- Sugiura K and Kuroda Y. 1955. Thermal expansion of synthetic cordierite [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan* , 63 : 579~582.
- Vepa V S S , Sundar Sai and Umarji A M. 1993. Effect of substitution of Ca on thermal expansion of cordierite ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) [J]. *Journal of the American Ceramic Society* , 76(7) : 1 873~1 876.
- Wang Qi , Huang Zhaohui , Ouyang Xin , *et al.* 2012. Low-temperature preparation of porous cordierite materials with fly ash and magnesite [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society* , 40(5) : 745~751 (in Chinese with English abstract).
- Wang Xiaoli , Yuan Yuan , Chu Xiaodong , *et al.* 2012. Synthesis of zeolite composite from alkali processing of cordierite powder [J]. *Materials Letters* , 67(1) : 355~357.
- Wu Jianfeng , Fang Binzheng , Xu Xiaohong , *et al.* 2013. Synthesis of refractory cordierite from calcined bauxite , talcum and quartz [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci. Ed.* , 28(2) : 329~333.
- Wu X H , Wu J F and Hu S G. 2004. Synthesis of cordierite from recortite-talc-alumina without additives [J]. *Journal of Wuhan University of Technology—Mater Sci. Ed.* , 19(2) : 14~16.
- Xiao Hanning and Gao Pengzhao. 2006. High Performance Structural Ceramics and Its Application [M]. Beijing : Chemical Industry Press , 110~113 (in Chinese).
- Xie Zhiyong , Liang Hui , Xu Mingxia , *et al.* 2004. Synthesis of cordierite by decomposition of metal nitrates on the surface of carbon black powder [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* , 19(4) : 103~105.
- Xu Jing , Tian Qingbo , Wu Shouping , *et al.* 2011. Preparation of CuO -doped cordierite powders by sol-gel methods [J]. *China Ceramics* , 47(6) : 35~38 (in Chinese with English abstract).
- Xu Tao and Peng Huiqing. 2009. Formation cause , composition analysis and comprehensive utilization of rare earth solid waste [J]. *Journal of Rare Earths* , 27(6) : 1 096~1 102.
- Yamuna A , Honda S , Sumita K , *et al.* 2005. Synthesis , sintering and thermal shock resistance estimation of porous cordierite by IR heating technique [J]. *Microporous and Mesoporous Materials* , 85(1) : 169~175.
- Yang Daoyuan , Zhu Kai , Wu Juan , *et al.* 2009. Approaches to decrease thermal expansion coefficients of cordierite [J]. *Materials Re-*

- view, 23(2):200~202 in Chinese with English abstract).
- Yang Liushuan, Wang Xiao, Wang Yubin, *et al.* 2011. Study on synthesis of cordierite ceramic powder with gangue at low temperature [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 30(6):1391~1394 in Chinese with English abstract).
- Yu Yan, Ruan Yuzhong and Wu Renping. 2004. Influence of CaO impurity on the crystalline structure of cordierite synthesized from waste aluminum sludge[J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 23(10):1189, ~1194 in Chinese with English abstract).
- Yu Yan, Ruan Yuzhong and Wu Renping. 2008. Influence of K₂O impurity on the crystalline structure of cordierite synthesized from waste aluminum slag[J]. Materials Science & Technology, 16(1):125~127 in Chinese with English abstract).
- Zeng Lingke, Li Dejie, Liu Yanchun, *et al.* 2009. Study on the preparation of flake cordierite powder[J]. Journal of Synthetic Crystals, 38(1):138~142 in Chinese with English abstract).
- Zhang Wei. 2012. Application and progress of research on andalusite materials[J]. China Ceramics, 48(6):1~5, 8 in Chinese with English abstract).
- Zhang Wei. 2013. New progress in research on recycling materials prepared from wasted refractories[J]. Energy Environmental protection, 27(4):7~11, 16 in Chinese with English abstract).
- Zhang Wei and Dai Wenyong. 2010. Effect of boric acid on properties of calcined flint clay-bauxite castables[J]. China's Refractories, 19(3):24~27.
- Zhang Wei and Dai Wenyong. 2010. Effect of different particle sizes of pyrophyllite on properties of bauxite based gunning refractory[J]. Acta Mineralogica Sinica, 30(2):230~234 in Chinese with English abstract).
- Zhang Wei, Dai Wenyong and Meng Qian. 2011a. Preparation of multi-silicon carbide-cordierite composite[J]. World Iron & Steel, 11(2):61~64 in Chinese with English abstract).
- Zhang Wei, Dai Wenyong and Meng Qian. 2011b. Effect of different particle sizes of andalusite on properties of bauxite based gunning refractory[J]. Journal of Ceramics, 32(2):243~248 in Chinese with English abstract).
- Zhang Wei, Dai Wenyong and Nobuaki Chiyoda. 2009. Effect of cordierite on properties of mullite-bauxite castable refractory[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 28(6):1286~1290 in Chinese with English abstract).
- Zhang Wei, Dai Wenyong and Nobuaki Chiyoda. 2011. Research on application of different particle sizes of cordierite on castable refractory[J]. Engineering Science, 10(1):72~75.
- Zhang Wei and Han Yaling. 2008a. Research on thermal shock resistance of alumina-cordierite ceramics[J]. Advanced Ceramics, (3):12~15 in Chinese with English abstract).
- Zhang Wei, Han Yaling and Pan Binbin. 2008b. Research on synthesis technique and structure characteristics of cordierite[J]. Journal of Ceramics, 29(1):19~23 in Chinese with English abstract).
- Zhang X B, Xu J, Ren X J, *et al.* 2007. Preparation and characterization of porous cordierite ceramics from fly ash[J]. Key Engineering Materials, 336:1898~1900.
- Zhao Jun, Wang Honglian, Xue Qunhu, *et al.* 2007. Study on synthesis of cordierite by coal-series kaolin[J]. Non-Metallic Mines, 30(1):17~19 in Chinese with English abstract).
- Zhou Aijun, Lu Qi, Wan Xianggang, *et al.* 2012. Factors affecting crystallization behavior of cordierite by sol-gel[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 34(6):13~17 in Chinese with English abstract).
- Zhou Jianer, Dong Yingchao, Hampshire Stuart, *et al.* 2011. Utilization of sepiolite in the synthesis of porous cordierite ceramics[J]. Applied Clay Science, 52(3):328~332.
- Zhou L Z, Wang T, Nguyenc Q T, *et al.* 2005. Cordierite-supported ZSM-5 membrane: preparation and pervaporation properties in the dehydration of water-alcohol mixture[J]. Separation and Purification Technology, 44(3):266~270.
- Zhou W Y, Cao Q Y and Tang S Q. 2006. Effects on the size of nano-TiO₂ powders prepared with sol-emulsion-gel method[J]. Powder Technology, 168(1):32~36.

附中文参考文献

- 蔡作乾,王珪,杨根. 2002. 陶瓷材料辞典[M]. 北京:化学工业出版社,125~127.
- 陈国华,刘心宇. 2003. 高能球磨对堇青石基陶瓷的相组成和相变机理的影响[J]. 中国有色金属学报,13(6):1420~1424.
- 陈立富,戴鹏. 1994. 含氧化铈添加剂堇青石的制备[J]. 硅酸盐学报,22(5):497~499.
- 陈立宗,徐静,吴守平,等. 2011. 溶胶-凝胶法合成堇青石的研究进展[J]. 山东科学,24(6):30~35.
- 段满珍,杨立荣,黄转红. 2011. 合成堇青石材料的烧成制度研究[J]. 耐火材料,45(4):285~287.
- 郭伟,陆洪彬,冯春霞,等. 2010. Nd₂O₃对稻壳合成多孔堇青石陶瓷的影响[J]. 人工晶体学报,39(4):1025~1029.
- 郭伟,陆洪彬,冯春霞,等. 2011. 以稻壳为硅源和成孔剂合成多孔堇青石陶瓷的研究[J]. 硅酸盐通报,30(2):431~434.
- 何英,郭俊明,刘贵阳,等. 2011. 氧化铈对低温燃烧合成堇青石粉相变和烧结性能的影响[J]. 西安交通大学学报,45(1):132~136.
- 何英,黄兆龙,翟凤瑞,等. 2010. Bi₂O₃对低温燃烧合成堇青石粉性能的影响[J]. 红河学院学报,8(2):1~4.

- 何英,周和平,黄兆龙,等. 2009. 低温燃烧合成堇青石粉及其性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 38(z1): 63~66.
- 黄世峰,侯文萍,王英姿,等. 2003. 溶胶-凝胶法制备堇青石纳米晶粉体的研究[J]. 硅酸盐通报, 22(6): 35~38.
- 江伟辉,余琴仙,苗立锋,等. 2009. 不同原料及合成温度对合成堇青石膨胀系数的影响[J]. 陶瓷学报, 30(3): 318~321.
- 李纹霞,殷声. 1999. 低温燃烧合成陶瓷粉[J]. 硅酸盐学报, 27(1): 71~78.
- 刘靖轩,薛群虎,周永生,等. 2007. 添加剂对堇青石合成温度及热膨胀系数的影响[J]. 中国陶瓷工业, 14(3): 1~3.
- 刘艳春,曾令可,祝杰,等. 2010. 利用铝废渣制备片状堇青石的影响因素研究[J]. 分析测试学报, 29(7): 663~668.
- 刘振英. 2011. B_2O_3 对合成堇青石性能的影响[J]. 非金属矿, 34(3): 55~57.
- 陆浩然,王少洪,侯朝霞,等. 2011. 溶胶-微乳液-凝胶法合成堇青石陶瓷纳米粉体[J]. 人工晶体学报, 40(1): 155~160.
- 罗旭东,曲殿利,谢志鹏. 2013. La^{3+} , Ce^{4+} 对制备堇青石材料晶相转变及烧结性能的影响[J]. 中国稀土学报, 31(2): 203~210.
- 罗旭东,曲殿利,张国栋,等. 2011. 菱镁矿风化石与叶腊石合成堇青石的结构表征[J]. 无机化学学报, 27(3): 434~438.
- 罗旭东,曲殿利,张国栋. 2012. 氧化铬对菱镁矿风化石制备堇青石材料的影响[J]. 硅酸盐通报, 31(1): 71~74.
- 彭犇,岳昌盛,巩夏玮,等. 2010. 煤矸石和用后耐火材料合成多孔堇青石[J]. 北京科技大学学报, 32(4): 499~503.
- 任晓辉. 2013. “高岭土-滑石-氧化铝”系统合成堇青石研究[J]. 现代技术陶瓷, (3): 11~13.
- 王琦,黄朝晖,欧阳欣,等. 2012. 用粉煤灰和菱镁矿低温制备堇青石质多孔材料[J]. 硅酸盐学报, 40(5): 745~751.
- 肖汉宁,高朋召. 2006. 高性能结构陶瓷及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 110~113.
- 徐静,田清波,吴守平,等. 2011. 溶胶-凝胶法制备 CuO 掺杂堇青石粉体材料[J]. 中国陶瓷, 47(6): 35~38.
- 杨道媛,朱凯,毋娟,等. 2009. 降低堇青石材料热膨胀系数的途径[J]. 材料导报, 23(z2): 200~202.
- 杨留栓,汪潇,王宇斌,等. 2011. 利用煤矸石低温合成堇青石陶瓷粉体的研究[J]. 硅酸盐通报, 30(6): 1391~1394.
- 于岩,阮玉忠,吴任平. 2004. CaO 杂质对铝型材厂工业污泥合成堇青石材料晶相结构及其含量影响[J]. 结构化学, 23(10): 1189~1194.
- 于岩,阮玉忠,吴任平. 2008. K_2O 杂质对铝型材厂工业废渣合成的堇青石材料晶相结构的影响[J]. 材料科学与工艺, 16(1): 125~127.
- 曾令可,李得家,刘艳春,等. 2009. 片状结构堇青石粉体制备的研究[J]. 人工晶体学报, 38(1): 138~142.
- 张巍. 2012. 红柱石材料的研究及应用进展[J]. 中国陶瓷, 48(6): 1~5, 8.
- 张巍. 2013. 以废弃耐火材料制备再生料研究的新进展[J]. 能源环境保护, 27(4): 6~11.
- 张巍,戴文勇. 2010. 不同粒度叶腊石对铝矾土基喷涂料性能的影响[J]. 矿物学报, 30(2): 230~234.
- 张巍,戴文勇,孟千. 2011a. 莫来石-碳化硅-堇青石复合材料的制备[J]. 世界钢铁, 11(2): 61~64.
- 张巍,戴文勇,孟千. 2011b. 不同粒度红柱石对矾土基喷涂料性能的影响[J]. 陶瓷学报, 32(2): 243~248.
- 张巍,戴文勇,千代田修明. 2009. 堇青石对莫来石-铝矾土浇注料性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 28(6): 1286~1290.
- 张巍,韩亚苓. 2008a. 氧化铝-堇青石复合陶瓷抗热震性研究[J]. 现代技术陶瓷, (3): 12~15.
- 张巍,韩亚苓,潘斌斌. 2008b. 堇青石的合成工艺研究及结构特征[J]. 陶瓷学报, 29(1): 19~23.
- 赵军,王宏联,薛群虎,等. 2007. 煤系高岭土合成堇青石工艺研究[J]. 非金属矿, 30(1): 17~19.
- 周爱军,卢琪,万香港,等. 2012. 溶胶-凝胶过程影响堇青石结晶行为的因素[J]. 武汉工程大学学报, 34(6): 13~17.