

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2021.02.007

ZnO 对莫来石多孔陶瓷成相及微结构的影响研究

张 玲¹, 黄靖茵¹, 何 宇¹, 刘凯歌¹, 肖卓豪^{2,3}, 周超兰¹,
曾绍忠¹, 项炳锡¹, 翟剑庞¹, 孔令兵¹

(1. 深圳技术大学 新材料与新能源学院, 广东 深圳 518118; 2. 景德镇陶瓷大学 材料科学与工程学院,
江西 景德镇 333403; 3. 江西冠亿研磨股份有限公司, 江西 奉新 330700)

摘 要: 以 Al_2O_3 和 SiO_2 为原料, 掺入不同含量的 ZnO, 采用高能球磨法与固相烧结法制备了莫来石多孔陶瓷, 研究了 ZnO 含量及烧结温度对莫来石多孔陶瓷相组成、微观形貌、热膨胀性能、体积密度和气孔率的影响。研究表明, ZnO 对莫来石的相形成和各向异性晶粒生长有着积极作用, ZnO 含量为 37.5 mol% 时, 试样中莫来石的成相温度为 1300 °C, 比未掺杂 ZnO 试样的莫来石形成温度降低了约 100 °C, 且各向异性晶粒的尺寸也有所增大。随着 ZnO 含量从 0 mol% 增加到 37.5 mol%, 所制备的多孔陶瓷样品的线收缩率、体积密度均逐渐降低, 而其孔隙率逐渐增大。当 ZnO 含量为 37.5 mol%、烧结温度为 1500 °C 时, 试样的线收缩率达最小值 1.59%, 体积密度达到最小值 1.96 g/cm³, 而孔隙率达到最大值 45.54%。这种无需造孔剂的方法为莫来石多孔陶瓷的制备提供了一条新的途径。

关键词: 莫来石; ZnO; 多孔陶瓷; 高能球磨; 晶粒生长; 致密化; 微观结构

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2021)02-0288-07

Effect of ZnO on Phase Formation and Microstructure Development of Porous Mullite Ceramics

ZHANG Ling¹, HUANG Jingyin¹, HE Yu¹, LIU Kaige¹, XIAO Zhuohao^{2,3}, ZHOU Chaolan¹,
ZENG Shaozhong¹, XIANG Bingxi¹, ZHAI Jianpang¹, KONG Lingbing¹

(1. College of New Materials and New Energies, Shenzhen Technology University, Shenzhen 518118, Guangdong, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China;
3. Jiangxi Guanyi Grinding Co., Ltd., Fengxin 330700, Jiangxi, China)

Abstract: Porous mullite ceramics were fabricated by using high-energy ball milling and solid state sintering with Al_2O_3 and SiO_2 as the main raw materials and ZnO (0-37.5 mol%) as an additive. The effects of ZnO and sintering temperature on phase formation, microstructure evolution, thermal expansion, bulk density and porosity of the porous mullite samples were examined. The results show that ZnO has a positive effect on the phase formation and anisotropic grain growth of mullite. The formation temperature of mullite phase is 1300 °C in samples doped with 37.5 mol% ZnO, which is nearly 100 °C lower than samples without ZnO doped, and the size of anisotropic grain increases. The porosity of the as-prepared porous ceramics increases, while the linear shrinkage and bulk density decrease with ZnO increasing from 0 mol% to 37.5 mol%. When the content of ZnO is 37.5 mol%, the linear shrinkage and bulk density of the porous ceramics samples are 1.59% and 1.96 g/cm³, with the maximum porosity of 45.54%, after sintering at 1500 °C. This method provides a new approach for the preparation of porous mullite ceramics without pore-forming agent.

Key words: mullite; ZnO; porous ceramics; high-energy ball milling; grain growth; densification; microstructure

收稿日期: 2020-10-13。

修订日期: 2020-11-24。

基金项目: 深圳技术大学新引进高端人才财政补助科研启动项目 (2019010801002); 深圳技术大学启动研究经费 (2018); 国家自然科学基金 (51962013, 51762023); 江西省重点研发项目 (20192ACB80007, 20201BBE51011, 20192ACB80004); 江西省自然科学基金 (20192ACB20018)。

通信联系人: 孔令兵 (1963-), 男, 博士, 教授; 肖卓豪 (1978-), 男, 博士, 教授。

Received date: 2020-10-13.

Revised date: 2020-11-24.

Correspondent author: KONG Lingbing (1963-), Male, Ph.D., Professor; XIAO Zhuohao (1978-), Male, Ph.D., Professor.
E-mail: konglingbing@sztu.edu.cn, xiaozhuohao@126.com

0 引 言

莫来石多孔陶瓷具有耐高温、抗热震性好、耐腐蚀、导热系数小、密度低、热膨胀系数小等优点，是隔热、催化剂负载及过滤净化等领域的理想材料^[1, 2]。通常，莫来石的制备方法有催化法、矿物分解法、溶胶-凝胶法、共沉淀法、熔盐法等^[3]，但这些方法使用的原料大多成本较高或工艺复杂，因而探索更多可用的原材料和简单的制备方法具有重要意义。通过前驱体粉末间的固相反应制备莫来石多孔陶瓷操作工艺简单，但由于 Si^{4+} 和 Al^{3+} 在莫来石晶格中的扩散速率相对较低，因此，反应生成莫来石的动力学强烈依赖于前驱体的混合^[4]，所需的反应温度通常较高，例如， Al_2O_3 与 SiO_2 粉末发生固相反应生成莫来石的温度一般在 $1590\text{ }^\circ\text{C}$ (共晶温度) 以上^[5]。因此，研究者通常试图改良固相烧结法，希望能在较低的烧结温度下制备出莫来石多孔陶瓷。Dong 等^[6]以工业废渣粉煤灰和铝土矿为原料，经干压和烧结工艺在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ - $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 制备出陶瓷膜的多孔莫来石载体，研究发现，二次莫来石化反应发生在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上，并在 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 完成。Li 等^[7]提出了一种利用工业钼焙砂、高岭土和氧化铝组成生坯，采用一步焙烧法制备莫来石多孔陶瓷的方法，并发现在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 低温下制备出的多孔陶瓷开孔率为 78.8%，抗压强度为 12.3 MPa ，导热系数为 $0.155\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。Guo 等^[8]以蓝晶石、氢氧化铝和多种晶型的氧化铝为原料，通过原位反应烧结法在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 制备出了不同晶型的多孔莫来石陶瓷，发现 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 试样中莫来石主要呈针状形貌，并且具有低体积密度 (1.33 g/cm^3)、高表观孔隙度 (54.9%) 和较小膨胀线性变化 (2.2%)、较小的平均孔径 ($1.06\text{ }\mu\text{m}$) 和良好的抗压强度 (33.5 MPa)。

本文报道基于高能球磨的氧化物原料利用固相烧结法在无需造孔剂的情况下制备莫来石多孔陶瓷。这种方法操作工艺非常简单，并且所需的

烧结温度远低于文献报道所需的温度。采用高能球磨法细化处理的反应物，由于内部应力、应变、缺陷和大量晶界、相界的产生，使其能量增高、扩散能力和反应活性显著增强^[9, 10]，这与传统固相反应相比大幅度降低了莫来石相的生成温度 (低于其致密化温度)，使得体系内部晶粒可以自由地进行各向异性生长，形成莫来石多孔陶瓷。本文将过渡金属氧化物 ZnO 引入到 Al_2O_3 、 SiO_2 混合体系中，采用机械活化的高能球磨法和固相烧结法制得了莫来石多孔陶瓷，探讨了 ZnO 掺入量及烧结温度对莫来石多孔陶瓷相组成、微观形貌及性能的影响。

1 实 验

1.1 试样制备

采用氧化铝 (Al_2O_3 ， $\geq 99.99\%$ ，南昌瀚宸新材料科技有限公司)、二氧化硅 (SiO_2 ， $\geq 99.9\%$ ，上海肴戈合金材料有限公司) 和氧化锌 (ZnO ， $\geq 99.99\%$ ，南昌瀚宸新材料科技有限公司) 为原料，按混合物组分 $(3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2)\cdot x(\text{ZnO})$ (其中 x 分别为 0, 0.1, 0.3, 0.6) 配料后充分混合 (配比详见表 1)。将混合粉末放置于含有碳化钨球的球磨罐中，在行星球磨机中以 200 rpm 的速度高能球磨 10 h ，随后将粉料用压片机制成直径为 10 mm 的薄片，放入马弗炉中以 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速度分别升温到 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ，保温 4 h ，冷却至室温得到多孔陶瓷样品。

1.2 测试表征

使用 PANalytical Empyrean X 射线衍射仪分析试样的物相组成，通过 ZEISS Sigma 300 场发射扫描电子显微镜观察样品的显微结构，采用 NETZSCH DIL402 热膨胀仪分析试样生坯的热膨胀性能，测量多孔陶瓷试样的质量和体积计算其体积密度，多孔陶瓷的孔隙率 (V_p) 采用式 (1) 计算得出：

表 1 原料组成及配比
Tab. 1 Compositions of the raw materials

Sample	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{mol}$	SiO_2/mol	ZnO/mol	x	ZnO content/mol%
1	0.150	0.100	0	0	0
2	0.150	0.100	0.005	0.1	9.100
3	0.150	0.100	0.015	0.3	23.100
4	0.150	0.100	0.030	0.6	37.500

$$V_p = (1 - \frac{P_b}{P_t}) \times 100\% \quad (1)$$

式中, P_b 为多孔陶瓷的体积密度; P_t 为致密莫来石陶瓷的理论密度(3.16 g/cm^3)。

2 结果与讨论

2.1 ZnO 含量对多孔陶瓷物相成分的影响

图 1 为 Al_2O_3 、 SiO_2 和 ZnO 原料球磨前后的 XRD 衍射谱, 从图中可以看出 Al_2O_3 为刚玉相, SiO_2 为石英相, ZnO 为红锌矿相; 经高能球磨后, 混合物中没有出现新的物相, 说明球磨过程中没有发生任何反应; 与未球磨原料相比, 球磨后刚玉相、石英相和红锌矿相的衍射峰强度都有所降低且部分展宽, 这可能是由于高能球磨导致混合物中晶体的结构被破坏, 晶粒减小、内应力增大, 粉末得到细化。并且, 高能球磨的细化过程使得原料的反应面积增加, 化学反应活性增大, 产物形成的动力学障碍减小, 这就提供了反应在低温下发生的条件^[11, 12], 也是莫来石各向异性晶粒生长的先决条件之一。

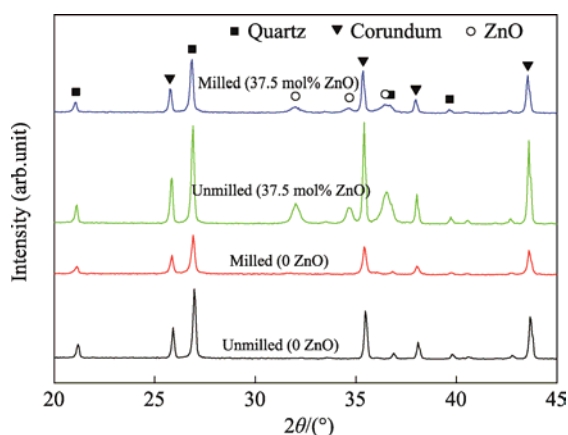


图 1 Al_2O_3 、 SiO_2 和 ZnO 原料球磨前后的 XRD 衍射谱
Fig. 1 XRD patterns of the milled and unmilled mixtures of Al_2O_3 , SiO_2 and ZnO

图 2 为 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ - $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结温度下经高能球磨的 ZnO 掺杂样品的 XRD 衍射谱。图 2(a) 显示, 未掺杂 ZnO 的样品经 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后, 石英相的峰减弱, 方石英相开始出现(对比图 1 中 Al_2O_3 和 SiO_2 原料球磨后的 XRD 图); 当烧结温度升高到 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 石英相几乎消失, 主相为方石英相和刚玉相, 说明在高温烧结过程中石英相向方石英相转变; 温度为 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 方石英相消失, 此时刚玉相为整个图谱主相; 温度为 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 刚玉

的衍射峰明显减弱, 莫来石成为图谱中的主晶相; 温度继续升高到 $1500\text{ }^\circ\text{C}$, 莫来石的衍射峰强度增加, 峰形更加尖锐, 说明莫来石晶粒还在长大, 此时试样中还残留着少量的刚玉相, 这可能是由于烧结过程中二氧化硅的损失造成的。

图 2(b)-(d) 中, ZnO 含量为 $9.1\text{ mol}\%$ 、 $23.1\text{ mol}\%$ 、 $37.5\text{ mol}\%$ 时, 与图 2(a) 相比, 三种试样在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时都出现了较强的方石英衍射峰, 石英相几乎消失, 说明 ZnO 的加入促进了石英相与方石英相的转化, 加速了其反应进程; 图 2(d) 显示 ZnO 含量为 $37.5\text{ mol}\%$ 、烧结温度为 $1300\text{ }^\circ\text{C}$, 试样中刚玉相依然是主相, 但已出现了明显的莫来石相, 烧结温度从 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $1500\text{ }^\circ\text{C}$, 莫来石和刚玉相的衍射峰相对强度不变, 说明 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 时该试样已完全莫来石化; 并且, 三组图中都没有出现 ZnO 的晶相, 可能是由于烧结过程中 ZnO 与 SiO_2 和 Al_2O_3 形成了非晶相导致的^[13]。

从图 2 的 XRD 图中可以看到, 随着温度的升高, 刚玉、石英、方石英的衍射峰强度显著降低并向莫来石发生转变, 莫来石成相后衍射峰的强度逐渐增大, 因此, 温度的升高有利于莫来石的形成; 另外, ZnO 含量为 $37.5\text{ mol}\%$ 的试样比未掺杂 ZnO 试样的莫来石形成温度降低了约 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 且同一烧结温度下随着 ZnO 含量的增加, 莫来石相形成后衍射峰的强度也逐渐增大, 这说明 ZnO 的加入有效降低了莫来石的合成温度, 促进了莫来石相的形成。可以推断出, 继续增加 ZnO 的掺入量, 莫来石相可能在更低的烧结温度(低于 $1300\text{ }^\circ\text{C}$)下形成。

2.2 ZnO 含量对多孔陶瓷显微结构的影响

图 3 为掺杂 $37.5\text{ mol}\%$ ZnO 的样品在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ - $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后的 SEM 图像, 在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的样品中, 可观察到多孔和细小晶粒的微观结构, 在此温度下, 莫来石相尚未形成; 经 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的样品基本由等轴晶组成, 且同一组份的样品晶粒尺寸较 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 明显增大; 经 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ - $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的样品主要由各向异性晶粒组成, 此时莫来石已成为主晶相, 随着烧结温度的升高, 莫来石的各向异性晶粒尺寸均增大, 晶粒间的孔隙也逐渐增大。与图 2 所示的 XRD 图谱相比, 发现只要形成莫来石相, 就会出现各向异性的晶粒长大, 说明 ZnO 的加入并不是导致各向异性晶粒生长的直接原因。但是, ZnO 的存在影响了从高能球磨粉末中获得的莫来石多孔陶瓷的微观结构, 图 4 显示同一烧结温度下, ZnO 含量

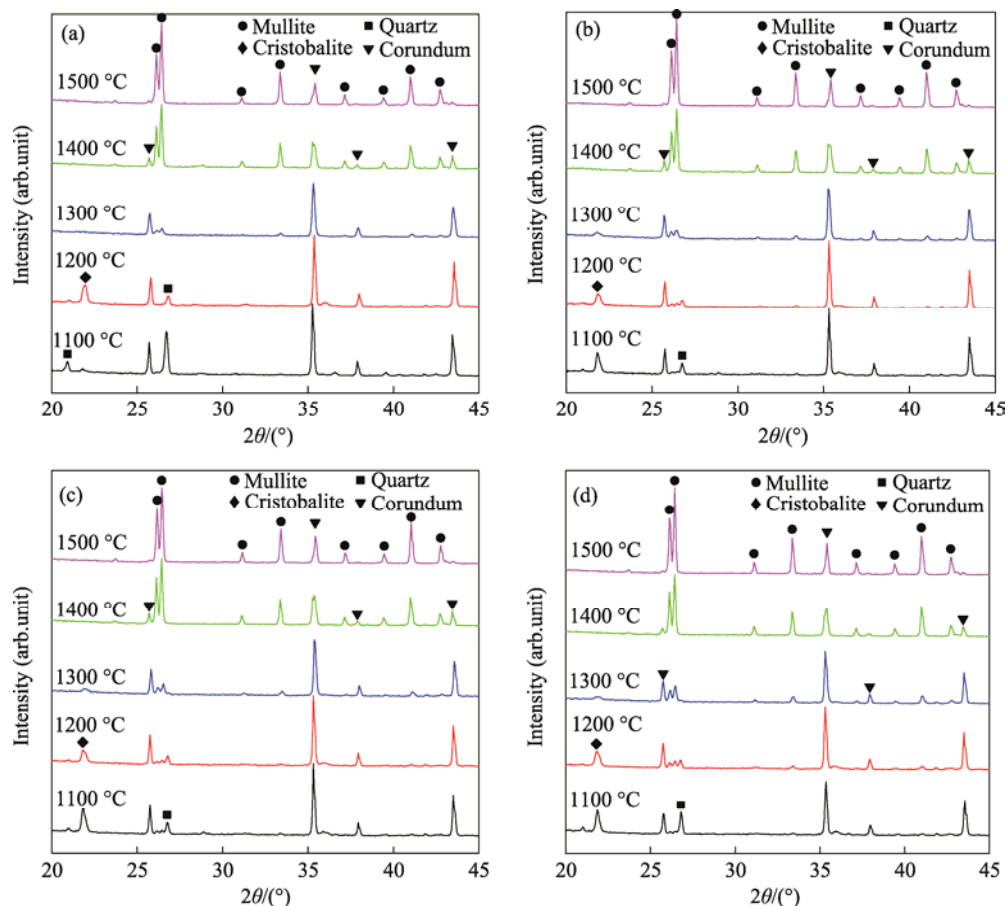


图 2 不同烧结温度下经球磨的掺杂 ZnO 样品的 XRD 衍射图：

(a) 0 mol% ZnO , (b) 9.1 mol% ZnO , (c) 23.1 mol% ZnO , (d) 37.5 mol% ZnO

Fig. 2 XRD patterns of the milled samples with different contents of ZnO sintered at different temperatures:

(a) 0 mol%, (b) 9.1 mol%, (c) 23.1 mol% and (d) 37.5 mol%

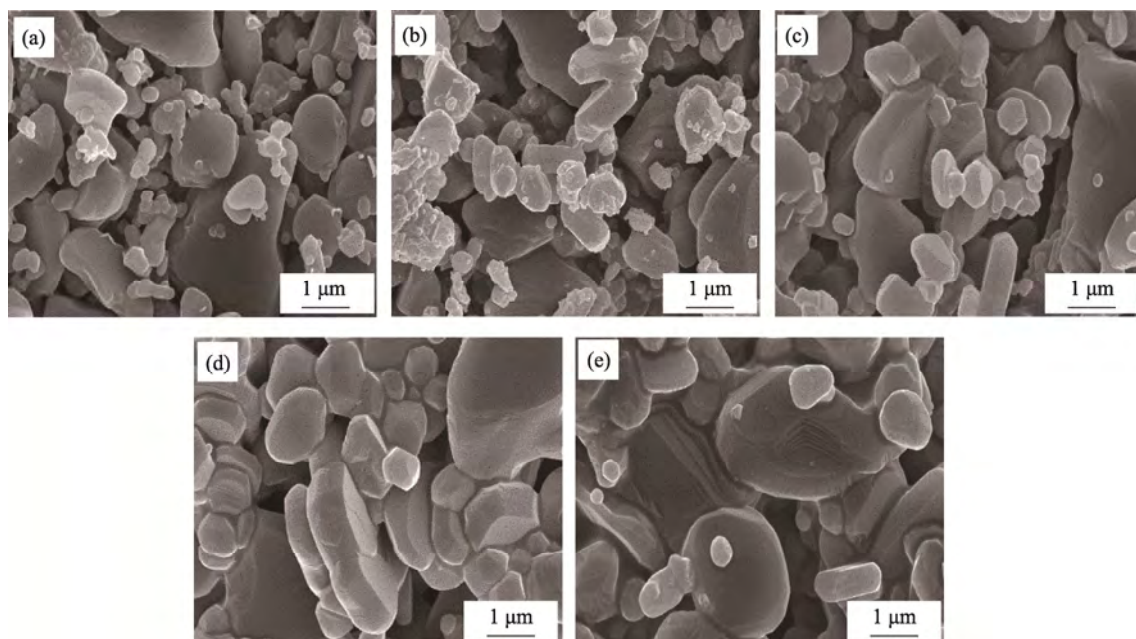


图 3 掺杂 37.5 mol% ZnO 的样品在 1100 °C-1500 °C 烧结后的 SEM 图像：

(a) 1100 °C , (b) 1200 °C , (c) 1300 °C , (d) 1400 °C , (e) 1500 °C

Fig. 3 SEM images of the samples with 37.5 mol% ZnO after sintering at 1100-1500 °C :

(a) 1100 °C , (b) 1200 °C , (c) 1300 °C , (d) 1400 °C and (e) 1500 °C

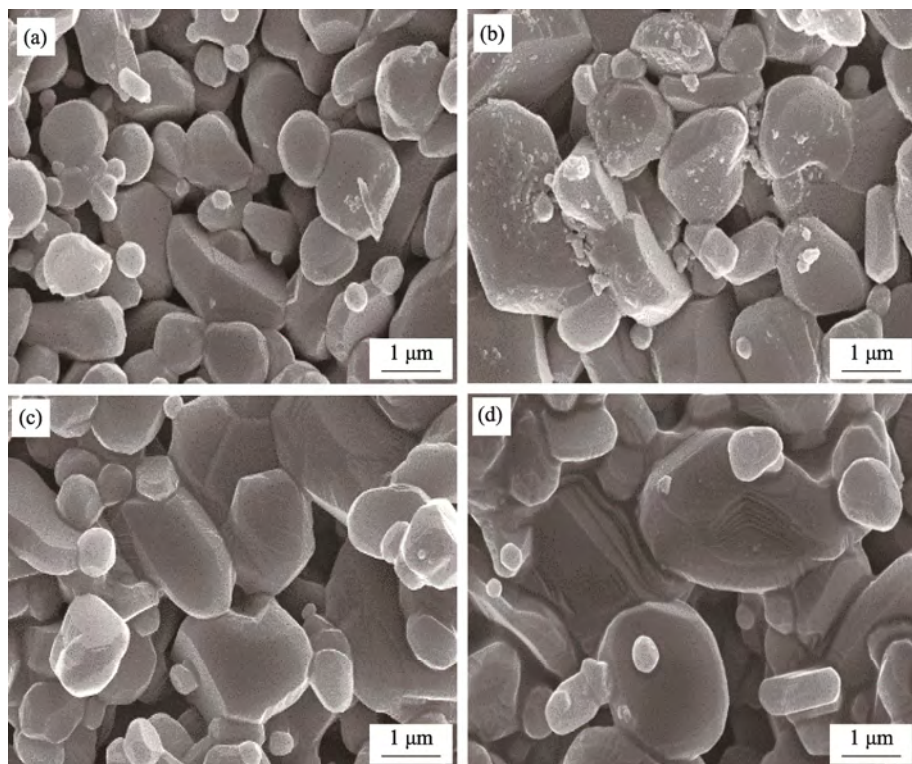


图 4 掺杂 0 mol%-37.5 mol% ZnO 的样品在 1500 °C 烧结后的 SEM 图像：

(a) 0 mol% ZnO , (b) 9.1 mol% ZnO , (c) 23.1 mol% ZnO , (d) 37.5 mol% ZnO

Fig. 4 SEM images of the samples with 0-37.5 mol% ZnO after sintering at 1500 °C:

(a) 0 mol% ZnO, (b) 9.1 mol% ZnO, (c) 23.1 mol% ZnO and (d) 37.5 mol% ZnO

越高，晶粒的平均尺寸越大，这意味着 ZnO 可以用来控制莫来石多孔陶瓷的微观结构。并且，高能球磨后的烧结样品由于莫来石各向异性晶粒的形成而没有致密化，得到的莫来石多孔陶瓷结构疏松，孔隙也较大。

据报道^[14-16]，在固相反应烧结过程中，SiO₂和 Al₂O₃ 反应生成莫来石是由溶解-沉淀反应控制的，Al₂O₃ 组分溶解在低温下形成的 SiO₂ 液相中与其发生反应，直到达到临界 Al₂O₃ 浓度，较高的 Al₂O₃ 浓度会诱导莫来石在富 SiO₂ 液相中随机形核，因此，Al₂O₃ 在 SiO₂ 溶液中的溶解速度是决定莫来石形核和晶体生长速度的关键；并且，富 SiO₂ 液相的形成温度和 Al₂O₃ 进入液相的速度都与所用的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的特性以掺入的混合物有关。本研究中加入的过渡金属氧化物 ZnO 对莫来石成相的促进作用，其机理也是基于此溶解-沉淀机制，可能是由于 ZnO 降低了富 SiO₂ 液相的粘度、增加了混合物的流动性及增强了体系的反应动力学而导致的^[5]。

2.3 ZnO 含量对多孔陶瓷热膨胀性能的影响

图 5 显示了不同温度下掺有不同含量 ZnO 样

品的线性收缩率(dL/L₀)和差异长度收缩率(dL/dt)曲线，可以看出，对于未掺杂 ZnO 的样品，其在整个测试区域的烧结只有两个阶段(970 °C 前的膨胀阶段和 970 °C 后的持续收缩阶段)，而掺杂 9.1 mol%、23.1 mol% 和 37.5 mol% ZnO 的三组样品，在高温下的烧结可分为三个阶段：600 °C-970 °C 的膨胀阶段、970 °C-1150 °C 的显著收缩阶段和 1150 °C 以上的轻微自膨胀阶段。

掺杂 9.1 mol%、23.1 mol% 和 37.5 mol% ZnO 的三组样品在 1150 °C 达到了线性收缩率最大值后出现轻微自膨胀，这一阶段与高能球磨导致较低温度下液态 SiO₂ 相的形成和莫来石的生长密切相关。液态 SiO₂ 相烧结促进了样品的尺寸收缩，而莫来石晶核的形成和晶粒长大过程中会发生晶胞体积的改变导致体积膨胀^[17]，因此，这一阶段莫来石化反应对样品的体积变化起主导作用。莫来石反应要经历两个过程，一种是刚玉与方石英的固相反应，另一种是在进一步的莫来石化过程中，刚玉溶解，莫来石晶体析出。结合烧结行为分析可以判断，这种体积膨胀主要是由于刚玉的溶解和莫来石的析出而进一步莫来石化。

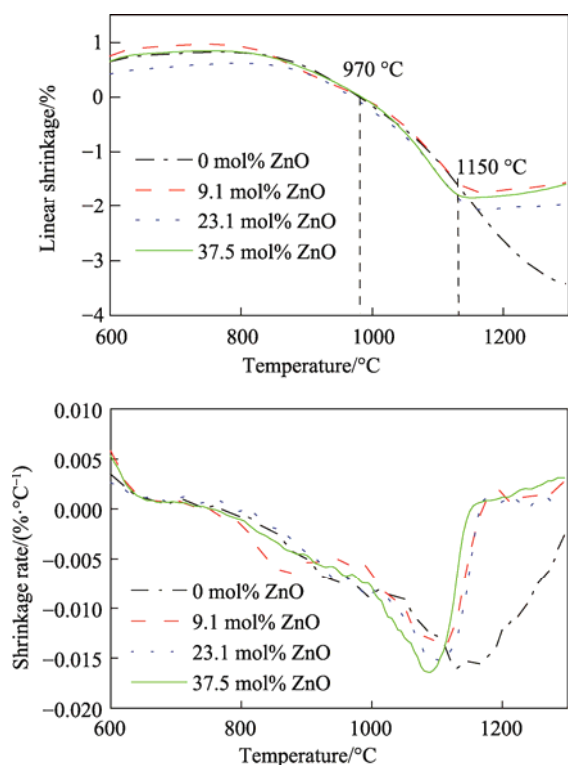


图 5 掺有不同含量 ZnO 样品的热膨胀曲线

Fig. 5 Densification curves of the samples with different contents of ZnO

未掺杂 ZnO 的样品收缩后直到 1300 °C 都没有发生膨胀, 说明此阶段没有明显的莫来石相形成, 这与图 2(a) 中的 XRD 图谱结果一致; 而 37.5 mol% ZnO 组样品开始出现轻微自膨胀的温度(1150 °C)略低于 30 mol% 和 10 mol% ZnO 两组样品(约为 1165 °C 和 1170 °C), 并且在 1300 °C 时其线性收缩率达到了最小值 1.59%, 说明 ZnO 掺入量的增加不仅降低了多孔陶瓷中莫来石相的合成温度, 而且促进了其各向异性晶粒的生长, 降低了样品的线性收缩率, 有利于增加孔隙率。

2.4 ZnO 含量对多孔陶瓷体积密度的影响

为了评价 ZnO 对样品致密性的影响, 有必要计算多孔陶瓷的体积密度。图 6 为掺杂 ZnO 样品的体积密度随烧结温度的变化曲线, 显示随着烧结温度从 1100 °C 升高到 1500 °C, 四组样品的体积密度基本呈下降趋势, 其中, 未掺杂 ZnO 的样品密度在 1400 °C 时就已达到最低值, 1500 °C 时保持不变; 掺杂 9.1 mol%、23.1 mol% 和 37.5 mol% ZnO 的三组样品随着温度的升高, 其密度都出现了一定程度的下降, 甚至在 1500 °C 时仍呈下降趋势, 说明样品内部莫来石晶粒仍在生长, 导致样品孔隙率提高, 致密性下降, 这与图 4 中三组样

品在 1150 °C 以上出现轻微自膨胀阶段表现相符。烧结温度为 1500 °C 时, 37.5 mol% ZnO 组样品的体积密度达到最小值(1.96 g/cm³)。

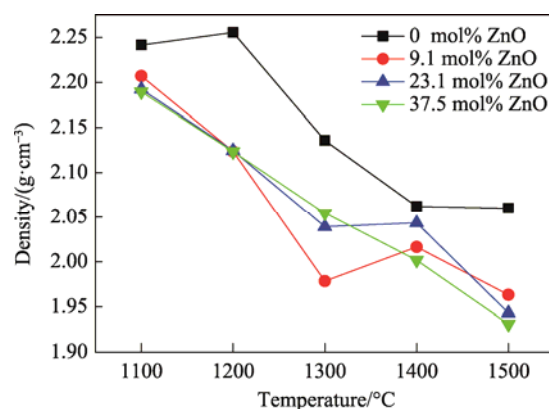


图 6 掺有不同含量 ZnO 样品的体积密度随烧结温度的变化曲线

Fig. 6 Bulk densities of the samples doped with different contents of ZnO as a function of sintering temperature

2.5 ZnO 含量对多孔陶瓷孔隙率的影响

图 7 为莫来石多孔陶瓷孔隙率随 ZnO 含量变化的曲线图, 从图中可以看出, 1400 °C、1500 °C 烧结时样品的孔隙率随 ZnO 含量的加而持续增大, 并且烧结温度为 1500 °C、ZnO 含量为 37.5 mol% 时气孔率达到最大值(5.54%)。孔隙率的增大与样品内部莫来石晶粒的生长有关, 晶粒持续增长, 晶胞体积变大, 大颗粒烧结体之间结合面积增加, 样品内部孔隙率增大; ZnO 的加入促进了各向异性晶粒的生长, 因而导致了样品中孔隙率的增加。

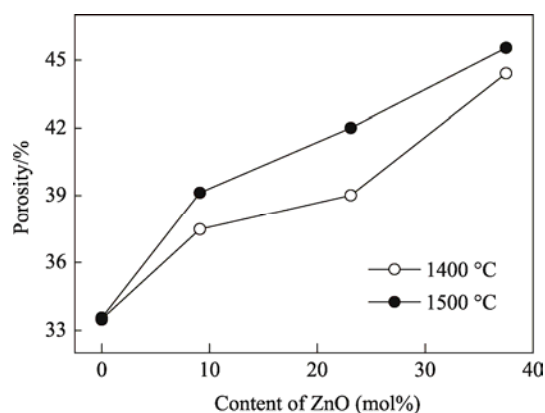


图 7 高温下莫来石多孔陶瓷气孔率与 ZnO 含量的关系曲线

Fig. 7 Porosities of the samples sintered at high temperatures as a function of the content of ZnO

3 结 论

(1) ZnO 的存在影响了莫来石多孔陶瓷的相形成和微观结构, 掺杂 37.5 mol% ZnO 的样品中莫来石的成相温度为 1300 °C, 比未掺杂 ZnO 试样的莫来石形成温度降低了约 100 °C, 这可能是由 ZnO 的加入使体系中富 SiO₂ 液相的粘度降低、形核密度增加和反应动力学增强所导致的; 且在同一烧结温度下, ZnO 含量越高, 晶粒的平均尺寸越大。

(2) 未掺杂 ZnO 的样品在 970 °C-1300 °C 出现持续性收缩, 而掺杂 9.1 mol%、23.1 mol% 和 37.5 mol% ZnO 的三组样品在 1150 °C-1300 °C 出现轻微膨胀, 这种独特的自膨胀导致了线收缩率和体积密度降低, 可能是因为在在此温度范围内, 刚玉相溶解在 SiO₂ 过渡液相中进一步促进了莫来石化反应。

(3) 烧结温度为 1400 °C、1500 °C 时, 孔隙率随 ZnO 含量的增加而增大, 扫描电镜观察到的微孔结构也越来越明显, 表明 ZnO 的加入对微观结构有重要影响。

(4) XRD 图谱显示, 1500 °C 烧结后试样中除了莫来石主相外, 还残留着少量的刚玉相, 这可能是由于烧结过程中二氧化硅的损失造成的, 因此, 配料时需适度增加二氧化硅的含量, 以满足莫来石的配比。

参考文献:

- [1] ZHANG Y, WU Y J, YANG X K, et al. High-strength thermal insulating mullite nanofibrous porous ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(54): 2090-2096.
- [2] DENG X G, YIN J Q, ZHANG W C, et al. Microstructure and mechanical performance of acicular mullite-reinforced porous self-bonded ceramics [J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(22): 9322-9329.
- [3] YI P, ZHAO P, ZHANG D, et al. Preparation and characterization of mullite microspheres based porous ceramics with enhancement of in-situ mullite whiskers [J]. Ceramics International, 2019, 45(12): 14517-14523.
- [4] CHEN C Y, LAN G S, TUAN W H. Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts [J]. Ceramics International, 2000, 26(7): 715-720.
- [5] KONG L B, ZHANG T S, MA J, et al. Anisotropic grain growth of mullite in high-energy ball milled powders doped with transition metal oxides [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(13): 2247-2256.
- [6] DONG Y C, ZHOU J E, LIN B, et al. Reaction-sintered porous mineral-based mullite ceramic membrane supports made from recycled materials [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(1): 180-186.
- [7] LI G H, BU Q Z, SUN H, et al. Cost-effective and sustainable preparation of porous mullite-based ceramics combining MoO₃ recovery from industrial calcine [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(19): 7290-7299.
- [8] GUO H S, LI W F. Effects of Al₂O₃ crystal types on morphologies, formation mechanisms of mullite and properties of porous mullite ceramics based on kyanite [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(2): 679-686.
- [9] 罗驹华, 侯贵华, 周勇敏, 等. 高能球磨低温煅烧制备单相莫来石 [J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(3): 257-261.
- [10] LUO J H, HOU G H, ZHOU Y M, et al. Journal of the Chinese Society, 2003, 31(3): 257-261.
- [11] XIAO Z H, YU S J, LI Y M, et al. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review [J]. Materials Science & Engineering:R, 2020, 139: 100518.
- [12] 席生歧, 屈晓燕, 刘心宽, 等. 高能球磨固态扩散反应研究 [J]. 材料科学与工艺, 2000, 8(3): 88-91.
- [13] XI S Q, QU X Y, LIU X K, et al. Material Science & Technology, 2000, 8(3): 88-91.
- [14] 孟霞, 张旭东, 何文, 等. 莫来石超细粉体的研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2004, (5): 80-83.
- [15] MENG X, ZHANG X D, HE W, et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2004, (5): 80-83.
- [16] XIAO Z H, YU S J, LI X Y, et al. Phase transformation of GeO₂ glass to nanocrystals under ambient condition [J]. Nano Letters, 2018, 18(5): 3290-3296.
- [17] KIM D W, KIM T G, HONG K S. Low-firing of CuO-doped anatase [J]. Materials Research Bulletin, 1999, 34(5): 771-781.
- [18] KONG L B, MA J, HUANG H, et al. Anisotropic mullitization in CuO-doped oxide mixture activated by high-energy ball milling [J]. Materials Letters, 2003, 57(22-23): 3660-3666.
- [19] HUANG C L, CHEN Y C. Low temperature sintering and microwave dielectric properties of SmAlO₃ ceramics [J]. Materials Research Bulletin, 2002, 37(3): 563-574.
- [20] ZHANG X C, LI G P. Sintering characteristics of Chinese bauxites [J]. Ceramics International, 1981, 7(2): 65-68.