

堇青石陶瓷结构及性能研究进展

周士杰¹, 王峰², 贺智勇^{1,2}, 王晓波²

(1. 钢铁研究总院, 北京 100081; 2. 中国钢研科技集团有限公司, 北京 100081)

摘要: 堇青石陶瓷是常见的低热膨胀陶瓷之一, 其化学式为 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 。相对于 SiC 、 Al_2O_3 等常见的结构陶瓷, 堇青石陶瓷具有较低的热膨胀系数和介电常数, 被广泛应用于冶金、汽车、催化、环保以及电子等领域。不同应用领域对于堇青石的性能要求(热膨胀系数、介电常数、力学性能等)不尽相同。为了满足其应用需求, 需要对堇青石陶瓷结构及相关性能进行调控, 其中, 掺杂是最为有效的方式。综述了堇青石陶瓷的制备工艺与应用领域, 探讨了元素掺杂对堇青石陶瓷热膨胀性能、微波介电性能和力学性能的影响, 以及目前存在的问题, 并对未来的发展方向进行了展望。

关键词: 堇青石陶瓷; 掺杂; 热膨胀系数; 微波介电; 力学性能

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2022)02-0196-11

Effect of Element Doping on Structure and Properties of Cordierite Ceramics

ZHOU Shijie¹, WANG Feng², HE Zhiyong^{1,2}, WANG Xiaobo²

(1. Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China;

2. China Iron & Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China)

Abstract: Cordierite ceramics, with a formula of $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, are characterized by low coefficient of thermal expansion and low dielectric constant, as compared with common structural ceramics, such as SiC and Al_2O_3 , thus having wide applications in the fields of metallurgy, automotive, catalytic, environmental protection and electronics. For different applications, the cordierite ceramics should have different performances. In this case, structure and properties of the cordierite ceramics need to be adjusted by doping with different elements. The progress in the preparation process and application of cordierite ceramics is reviewed. Especially, the effects of element doping on thermal expansion, microwave dielectric and mechanical properties of cordierite ceramics are summarized and discussed. The future development of cordierite ceramic is also proposed.

Key words: cordierite ceramic; doping; coefficient of thermal expansion; microwave dielectric; mechanical properties

0 引言

堇青石陶瓷具有较低的热膨胀系数($25\text{ }^\circ\text{C} \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 为 $1.5 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1} \sim 2 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)、良好的化学稳定性、较高的电阻率($> 10^{12}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$)、较低的介电常数($\epsilon_r=6$)以及近零的频率温度系数($\tau_f = -32 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)等优良特性, 被广泛应用于冶金、汽车、催化、化工以及电子等领域^[1-5]。随着半导

体行业的发展, 堇青石陶瓷在高端制造领域的应用(高端半导体设备用结构件等)开始崭露头角^[6], 同时, 也对堇青石陶瓷的热膨胀、微波介电及力学性能提出了更高的要求, 这就需要对其结构及相关性能进行调控优化, 以满足应用指标要求。本文就堇青石陶瓷制备工艺、应用等研究现状及存在的问题进行综述, 以期能为高性能堇青石陶瓷制备提供理论参考。

收稿日期: 2021-10-12。

修订日期: 2021-11-19。

基金项目: 国家科技重大专项项目(2013ZX02104)。

通信联系人: 贺智勇(1970-), 男, 博士, 正高级工程师。

Received date: 2021-10-12.

Revised date: 2021-11-19.

Correspondent author: HE Zhiyong (1970-), Male, Ph.D., Senior engineer.

E-mail: hezhiyong@cisri.com.cn

1 堇青石结构组成

堇青石陶瓷($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)理论密度约为 $2.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 熔点约为 1460°C , 是一种低热膨胀陶瓷, 其晶体存在三种结构形式, 分别为 α -堇青石、 β -堇青石和 μ -堇青石。

α -堇青石又称印度石, 为高温稳定相, 其晶体结构为六方晶系, 是由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{AlO}_4]$ 四面体组成的六元环。六元环沿 c 轴同轴排列, 相邻两层的六元环之间互相错开 30° 角。六元环之间靠 $[\text{AlO}_4]$ 四面体和 $[\text{MgO}_6]$ 八面体共棱连接, 构成稳定的堇青石结构^[7]。 β -堇青石为低温稳定相, 其晶体结构为斜方晶系, 在 α -堇青石中, Al 和 Si 组成的四面体无序排列组成 $[(\text{Al}_2\text{Si}_4)\text{O}_{18}]$ 六元环, 而在 β -堇青石中, 组成六元环的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{AlO}_4]$ 四面体有序排列。 μ -堇青石因其结构类似于 β -石英, 又称 β -石英固溶体, 属于低温亚稳态^[8]。 μ -堇青石的生成温度约为 915°C , 当温度达到 1200°C 时, μ -堇青石开始转化为 β -堇青石, 再随着温度升高

至 $1300^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ 时, β -堇青石向 α -堇青石开始转化^[9]。

2 堇青石陶瓷制备工艺

堇青石是一种天然矿物, 然而其在大自然中的储量很小。目前, 堇青石主要是通过人工合成的方式获得, 传统制备堇青石陶瓷方法为固相烧结法, 但烧结温度区间较窄(温度区间约 30°C)。随着研究的深入, 堇青石陶瓷制备的方法由传统的固相烧结法逐步发展出了溶胶—凝胶法、熔融玻璃法、低温燃烧法等制备方法。下面就堇青石陶瓷的四种制备方法进行简单介绍。

2.1 固相烧结法

固相烧结法是制备堇青石陶瓷最常用的方法, 按堇青石化学式配比称取原料, 经过混合、造粒、干压成型, 将所得素坯进行高温烧结后得到堇青石陶瓷。该法生产成本低、操作简易, 但难以获得高纯度的堇青石陶瓷。

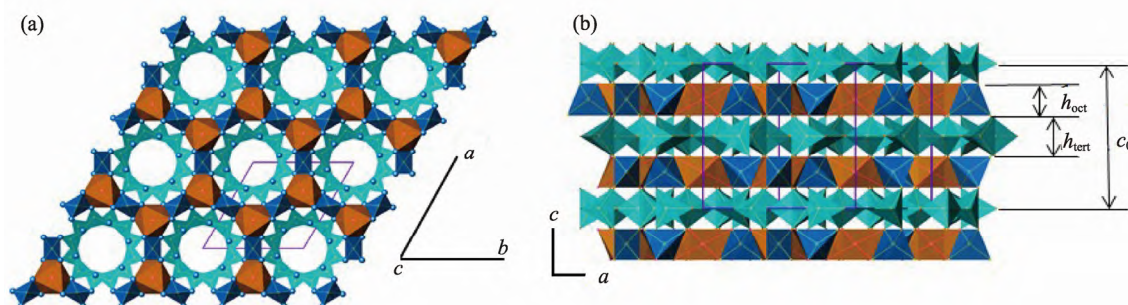


图 1 α -堇青石晶体结构图^[10]: (a) 垂直于 c 轴方向; (b) 平行于 c 轴方向
Fig. 1 Crystal structure of α -cordierite^[10]: (a) perpendicular to axis c and (b) parallel to axis c

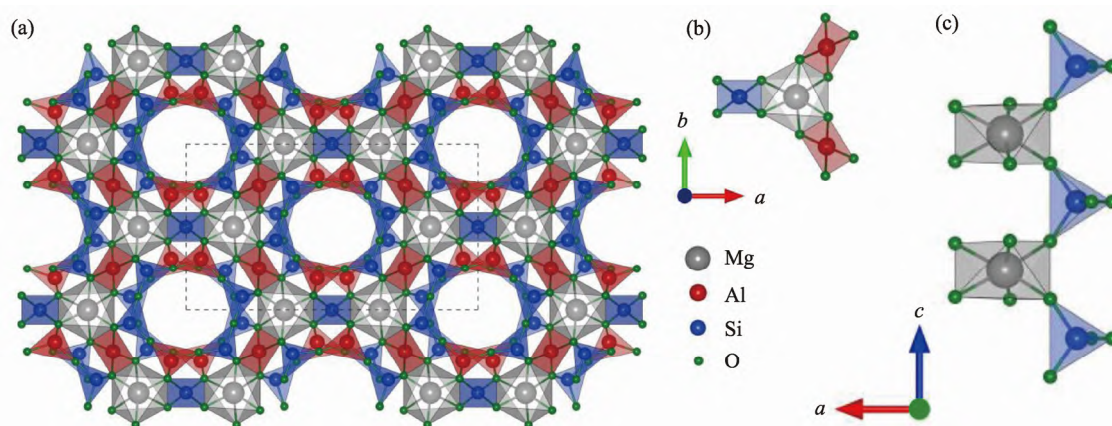


图 2 β -堇青石晶体结构图^[11]: (a)、(b)垂直于 c 轴方向; (b)、(c)为 $[\text{MgO}_6]$ 八面体配位结构示意图
Fig. 2 Crystal structure of β -cordierite^[11]: (a) bare perpendicular to axis c and (b, c) structure of the $[\text{MgO}_6]$ octahedral

Obradović 等^[12]以 MgO、Al₂O₃、SiO₂ 为原料, 采用固相反应法在 1350 °C 烧结制备了密度为 2.56 g·cm⁻³、相对介电常数为 4.96(200 MHz) 的堇青石陶瓷。

李忠权等^[13]采用高岭土和 Mg(OH)₂ 为原料, 在 1380 °C 合成热膨胀系数为 1.52 × 10⁻⁶ °C⁻¹(室温 ~ 1000 °C) 的高纯度堇青石陶瓷材料。

宋谋胜等^[14]以锰渣、滑石、工业氧化铝、石英为原料, 采用固相反应法在 1200 °C 烧结制备了密度为 2.21 g·cm⁻³、强度为 70.6 MPa 的堇青石陶瓷。

康桂峦等^[15]以滑石、高岭土、氧化铝以及钾长石为原料, 采用固相反应法在 1200 °C 烧结制备了抗压强度为 110 MPa、红外发射率为 0.96±0.01 的堇青石红外辐射陶瓷。

2.2 溶胶—凝胶法

溶胶—凝胶法主要用于堇青石粉体的制备。该法是将原料分散在溶剂中, 经过水解—聚合反应后形成溶胶、凝胶, 再经过干燥和热处理后制备得到纳米粉体, 最后, 将所得粉体进行造粒、成型、烧结后获得堇青石陶瓷。

采用溶胶—凝胶法制备的粉体粒径细小且分布均匀、反应活性高、烧结温度低。但该法工艺复杂、制备周期长、生产效率低且原料价格昂贵, 不适于大规模工业化生产。

张会等^[16]以铝盐、镁盐以及正硅酸乙酯为主要原料, 采用溶胶—凝胶法合成了堇青石粉体, 将所得粉体干压成型后于 1250 °C 烧结得到了体积密度为 2.25 g·cm⁻³、抗压强度为 39.6 MPa 且主晶相为 α-堇青石的陶瓷。

刘振英等^[17]通过溶胶—凝胶法制备出平均粒径为 7.13 μm 的堇青石陶瓷粉体, 干压成型后于 1350 °C 进行烧结得到主晶相为 α-堇青石、晶粒生长均匀、体积密度为 2.41 g·cm⁻³ 的堇青石陶瓷。

2.3 熔融玻璃法

熔融玻璃法先按堇青石化学式配比称取原料; 然后, 在高温下进行熔融, 将熔体进行水淬、球磨得到玻璃粉末; 最后, 经造粒、成型、烧结制备堇青石陶瓷。采用该法可以获得原料均化效果好、纯度高的堇青石陶瓷, 但其能耗巨大导致生产成本过高。

葛灵等^[18]以珍珠岩尾矿、Gd₂O₃ 等为原料, 于 1550 °C 熔融后水淬得到玻璃微粉, 成型后于 850 °C 烧结制得了最大密度为 2.58 g·cm⁻³、最大抗折强度为 112 MPa、热膨胀系数为 2.35 × 10⁻⁶ °C⁻¹ 的堇青石玻璃陶瓷。

Hamzawy 等^[19]以高岭土、菱镁矿以及石英砂为原料, 于 1500 °C 熔融后水淬得到玻璃微粉, 造粒、成型后于 1250 °C 烧结, 制备了热膨胀系数为 1.05 × 10⁻⁶ °C⁻¹(室温 ~ 500 °C)、密度值为 2.09 g·cm⁻³、硬度值为 590 kg·mm⁻² 的堇青石玻璃陶瓷。

2.4 低温燃烧合成法

低温燃烧合成法(LCS)是基于“自蔓延高温合成”(SHS)技术演变而来的能够快速制备陶瓷氧化物的新型制备技术。目前, 已有报道成功使用 LCS 的方法低温合成堇青石陶瓷^[20]。在制备堇青石陶瓷的过程中, 以 Mg(NO₃)₂、Al(NO₃)₃、NH₄NO₃ 等硝酸盐为反应氧化剂, 以 CO(NH₂)₂、柠檬酸、氨基乙酸等有机物为反应还原剂。反应原料在低于堇青石陶瓷烧结温度时被点燃, 发生剧烈的氧化还原反应, 生成堇青石粉体, 再经成型、烧结制得堇青石陶瓷。该法制备堇青石陶瓷粉体具有高效、节能、快速的优点, 但反应过程剧烈, 同时产生大量有害气体, 对环境造成危害^[21]。

He 等^[22]以 Mg(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O、H₂SiO₃、CO(NH₂)₂、NH₄NO₃ 为原料, 采用低温燃烧技术合成了堇青石陶瓷粉末, 干

表 1 堇青石陶瓷合成方法
Tab. 1 Synthesis methods of cordierite ceramics

Synthesis method	Advantages	Disadvantages
Solid state sintering	Simple operation process, Low operating cost	Low purity
Sol-gel	High purity, Large specific surface area, Low sintering temperature of the obtained powder	Low efficiency, high cost
Fused glass process	Good homogenization effect, High purity	Long heat-treatment time, high production cost
Low temperature combustion	Efficient, Energy saving	Uncontrollable reaction, Dangerous, pollute the environment

压成型后于 1000 °C 烧结制备了相对密度大于 98%、介电常数为 4.96(1 MHz)、介质损耗因子低至 0.003(1 MHz)的堇青石陶瓷，相较于传统固相法，极大地降低了烧结温度。

3 堇青石陶瓷的应用

堇青石陶瓷由于具有热膨胀系数低、介电常数低、化学稳定性好、抗氧化性能好、抗热震性能好等优良特性而被广泛用作耐火材料、催化剂载体、微波通讯介质材料等。

3.1 在耐火材料中的应用

堇青石陶瓷由于具有较低的热膨胀系数，常用作陶瓷封装材料以及窑炉使用过程中的窑具。同时，堇青石陶瓷具有密度低、热导性低和高温稳定性好等特点，也可应用在温度变化快的热交换器件上，如耐热锅^[23]。在堇青石晶体的六元环中间及上下相邻六元环中间存在大量的空隙，这种疏松的晶体结构使其具备极低的热膨胀系数，在铸造过程中可作为消失模耐火涂层，提高了铸造件的精度^[24]。

3.2 在催化剂载体中的应用

堇青石晶体结构疏松、热膨胀系数低，可将其制成多孔堇青石催化剂载体。催化剂载体材料服役环境复杂，对材料性能要求较高。特别是汽车尾气处理用的整体式催化剂，在发动机运行过程中，由于热冲击的作用，废气的温度在数秒钟内上升至约 700 °C^[25]。当发动机停止时，温度迅速降低至环境温度。良好的汽车尾气整体式催化剂需要反复此过程数千次，并且载体需支撑

催化剂并保证机械强度^[26]。堇青石陶瓷还具有良好的抗热震性能、抗热冲击性能、化学稳定性及一定的机械强度，在水污染处理中也具有广泛的应用^[27]。

3.3 在微波通讯介质材料的应用

微波介质陶瓷(MWDC)是一种功能陶瓷，作为介质材料常被应用于微波频段(300 MHz ~ 300 GHz) 电路中，是现代通讯中广泛使用的滤波器、介质基片和谐振器等微波器件的关键材料^[28]。随着微波通讯技术逐渐向毫米波延伸^[29]，这就要求微波介质材料具有更低的介电常数、更低的介电损耗以及近零频率温度系数^[30]。堇青石陶瓷具有低介电常数、近零的频率温度系数，是一种理想的低介电高频微波介质陶瓷，被应用于电子封装、介质谐振天线、微波器件基板、高端微波元件等器件的制备^[31]。

目前，国内外对于堇青石陶瓷的生产应用越来越广泛。从工艺简单的堇青石窑具再到高端陶瓷零部件，不同的领域都有堇青石陶瓷的应用，国内外主要生产厂家及性能见表 2。

4 堇青石陶瓷性能研究

在不同的应用领域，对堇青石陶瓷的性能指标要求不尽相同。根据实际应用需求，需要对堇青石陶瓷的热膨胀系数、微波介电性能、力学性能等性能进行调整，为满足其相关性能指标要求，需对其结构进行调控，最常用的手段是掺杂。掺杂的元素种类主要包括碱金属元素、过渡金属元素、稀土元素以及高价金属元素等^[35]。通过掺

表 2 国内外堇青石陶瓷商业应用^[32-34]
Tab. 2 Commercial cordierite ceramics in the global market^[32-34]

Company	Product	Performance	Application
Yixing Feifan Ceramic	Cordierite threaded pipe	Dielectric constant 5.8 (100 MHz)	Cordierite threaded pipe
Yixing Non - metal chemical machinery plant	Honeycomb ceramic substrate used in gasoline engine tail gas purifying system	The coefficient of thermal expansion is about $0.80 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	Gasoline engine exhaust purification
Tangshan Red Rose Ceramics (Special Ceramics)	Honeycomb ceramic	The coefficient of thermal expansion is about $2.50 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	Gasoline engine exhaust purification
Corning Incorporated	Gasoline Particulate Filters (GPF) for Reduced Emissions in Light-Duty Systems	The coefficient of thermal expansion is $0.50 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	Gasoline engine exhaust purification
KYOCERA	Low thermal expansion ceramic mirror, vacuum suction cup	The coefficient of thermal expansion is less than $0.02 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	Optical and semiconductor manufacturing

杂既可以促进堇青石陶瓷的烧结,降低堇青石晶型转变温度,减少其他杂相生成;又可以调控堇青石晶体内部结构,使 $[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{18}]$ 六元环产生畸变,进而对堇青石陶瓷热膨胀系数、微波介电性能产生影响;还可以产生烧结液相,降低堇青石陶瓷烧结温度,进而提高堇青石陶瓷基体强度。

4.1 热膨胀性能

对于堇青石陶瓷而言,低热膨胀系数是其优势所在。一般堇青石陶瓷的热膨胀系数在 $1.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \sim 2.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ($25 \text{ } ^\circ\text{C} \sim 800 \text{ } ^\circ\text{C}$)。无论作为催化剂载体、高温窑具,还是用作电子封装材料,都需要具有较好的抗热震性能和低的热膨胀系数。

堇青石热膨胀变化主要是由其化学键的键长、键角的变化引起的^[36]。当堇青石晶体受热时, $[\text{MgO}_6]$ 八面体会产生形变,使得 Mg-O 键长增加,体现在 $[\text{MgO}_6]$ 八面体及与之相连的 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 组成的六元环体系中,即沿 a 轴方向,呈现正膨胀;同时会使与之连接的四面体产生结构变化,使得原两个沿 c 轴方向相邻的六元环层间距离缩短,在 c 轴方向上呈现负膨胀^[37]。因此,对堇青石陶瓷热膨胀系数的调控有两种途径:一是通过掺杂控制堇青石陶瓷的成分,减少高热膨胀系数的杂相生成;二是通过掺杂引起晶格畸变,使得在沿 a、c 轴方向上的各向异性的热膨胀可调可控。

Son 等^[38]以电子云密度来反映原子动态震动轨迹,当堇青石晶体升温至 $750 \text{ } ^\circ\text{C}$ 时,得到堇青石晶体中 $[\text{MgO}_6]$ 八面体、 $[\text{T}_2\text{O}_4]$ 四面体(T2 原子指的是组成 $[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{18}]$ 六元环的 Al 原子、Si 原子)的结构变化,如图 3 所示。与 Mg 原子配位的 O4、O5、O6 原子的电子云、与 T2 配位的 O6 均向 a 轴方向扩展,这代表所组成的 $[\text{MgO}_6]$ 八面体、 $[\text{T}_2\text{O}_4]$ 四面体均向沿 a 轴方向扩展,沿 c 轴方向收缩。即堇青石陶瓷沿 a 轴方向是正膨胀,沿 c 轴方向是负膨胀。

Kim 等^[39]使用单晶 X 射线衍射技术对 K^+ 掺杂制备 $\text{K}_{0.5}\text{Mg}_2\text{Al}_{4.5}\text{Si}_{4.5}\text{O}_{18}$ 堇青石陶瓷进行研究,得到 T1-O、T2-O 及 M-O 的键长。计算结果显示, K^+ 的引入使 c 轴方向晶格常数缩短,负膨胀向零移动,沿 a 轴方向晶格常数增加,正膨胀减小。最终得到热膨胀系数为 $0.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ($20 \text{ } ^\circ\text{C} \sim 825 \text{ } ^\circ\text{C}$) 的堇青石陶瓷。

Shi 等^[40]研究发现,适量的 K^+ 的加入会使堇青石在低温烧结时形成大量的液相,使 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、尖晶石向堇青石方向扩散,有助于减少热膨胀系

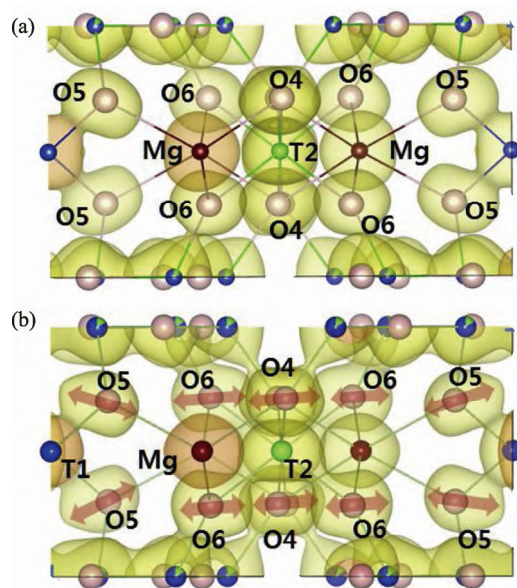


图 3 在室温(a)和 $750 \text{ } ^\circ\text{C}$ (b)下,堇青石结构中的电子密度分布^[38]

Fig. 3 Electron density distribution in cordierite structure at different temperatures: (a) room temperature and (b) $750 \text{ } ^\circ\text{C}$ ^[38]

数较高的尖晶石相生成。但当 K^+ 的加入量过多时,生成大量液相使得堇青石陶瓷热膨胀系数升高。

Vepa 等^[41]研究了 Ca^{2+} 掺杂对 $\text{Mg}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 堇青石陶瓷热膨胀性能的影响。当 $x < 0.5$ 时,随着 Ca^{2+} 的增加,堇青石晶体结构中 a 轴的正膨胀减小;当 $x > 0.5$ 时, Ca^{2+} 超过固溶极限会生成钙长石($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)相(热膨胀系数约为 $4.82 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$),使得其热膨胀系数又呈增大趋势;当 $x=0.5$ 时,所得堇青石陶瓷热膨胀系数最低为 $0.26 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ($25 \text{ } ^\circ\text{C} \sim 650 \text{ } ^\circ\text{C}$)。

Wisniewski 等^[42]研究了 B^{3+} 对化学组成为 $6\text{B}_2\text{O}_3\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{MgO-}59\text{SiO}_2$ 的堇青石陶瓷表面结晶行为的影响。研究发现,当进行退火时, B^{3+} 会使 α -堇青石晶体晶粒取向发生变化和表面变形,降低了堇青石热膨胀系数的各向异性。另外, B^{3+} 掺杂还可以在较低温度下实现堇青石中 μ 相向 α 相的转变,这也有助于热膨胀系数的减小^[43-44]。

Miyake 等^[45]研究了在不同位置引入的离子尺寸对堇青石陶瓷沿 a 轴、c 轴的热膨胀系数的影响。采用分子动力学模拟得出, a 轴的热膨胀不受 T1 和 T2 位离子尺寸的影响,随着 M 位(即组成 $[\text{MgO}_6]$ 八面体中 Mg^{2+} 的位置)离子尺寸增大而降低。c 轴上的热膨胀则受 M 和 T2 位离子尺寸的影响显著,随着 M 位离子半径的增大, c 轴热膨胀系数向正膨胀方向移动,随着 T2 位离子半径的增大 c 轴热

膨胀向负膨胀方向移动。这与 Ikawa^[46]的试验研究结果基本一致。

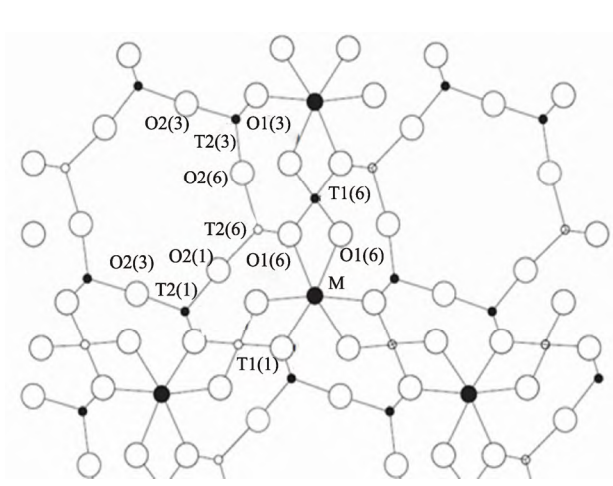


图 4 堇青石晶体在垂直于 C 轴方向上的晶体结构(氧 :大圆 ; Mg : 实心圆 ; Al : 小圆 ; Si : 小实心圆)^[45]
Fig. 4 Crystal structure of cordierite perpendicular to C axis (Oxygen: large open circle; Mg: solid circle; Al: small open circle; Si: small solid circle)^[45]

4.2 微波介电性能

在微波通信领域，800 MHz ~ 2000 MHz 波段的微波介质材料研究已较为成熟，但随着频率升高至 12 GHz ~ 40 GHz，常见的微波介质陶瓷的介电常数较大($\epsilon_r \geq 20$)、品质因数较低，无法满足高频微波介质器件低损耗、高稳定性的需要^[47]。堇青石陶瓷除了具有较低的热膨胀系数，同时还具有较低的介电常数($\epsilon_r=6$)以及近零的频率温度系数($\tau_f=-32 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)，因而其在微波毫米波通讯系统中的谐振器、滤波器、波导以及基板元件中具有广泛的应用前景^[48]。

目前，堇青石陶瓷微波介电性能的研究主要是集中在介电常数、品质因数以及频率温度系数三个方面^[49]。对于堇青石陶瓷而言，本征因素(空位、间隙原子、位错等)与非本征因素(气孔率、第二相物质、密度、晶体结构对称性等)对其微波介电性能都有一定的影响，但非本征因素对材料的微波介电性能的影响较为明显^[50]。当第二相物质含量较高或晶体体积较小时，其品质因数下降；当晶体对称性越高时，微波在晶体中的传输所损耗的能量就越低，表现为品质因数的上升；当体积密度增大时，晶体排布则更为紧密，有助于缩短微波传输时的波长，使材料介电常数及品质因数升高^[51]。堇青石陶瓷微波介电性能的影响因素详见表 3。

表 3 影响微波介电性能的因素
Tab. 3 Factors influencing the microwave dielectric properties of cordierite ceramics

Parameter	Influence factor
Quality factor ($Q \times f$)	Symmetry of the crystal structure, volume density
Dielectric constant (ϵ_r)	Volume density, porosity
Temperature coefficient of resonance frequency (τ_f)	Cell volume, coefficient of thermal expansion

对微波介电性能调控的方式一般有两种途径：一是添加烧结助剂可以提高材料密度，进而提升品质因数，但这通常伴随着介电常数的上升；二是通过掺杂较大半径元素，使堇青石晶格产生畸变，提高堇青石结构内六元环的对称性，能有效提高品质因数，且对其他性能影响不大。

周晓华等^[52]研究了 MgO 掺杂对堇青石陶瓷微波介电性能的影响。研究发现，少量 MgO 的加入可以抑制晶粒异常长大，提高堇青石陶瓷的致密度，有助于堇青石陶瓷的品质因数及介电常数的提升。当 MgO 的加入量过多时，堇青石陶瓷会生成较多的气孔，降低其介电常数和品质因数，进而影响堇青石陶瓷的微波介电性能。当 $x=0.2$ 时， $\text{Mg}_{2+x}\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 陶瓷介电常数(ϵ_r)与品质因数($Q \times f$)最高，分别为 9.8 和 86374 GHz。

Mercurio 等^[53]研究了 K^+ 掺杂对化学式为 $\text{K}_{0.27}\text{Mg}_2\text{Al}_{4.17}\text{Si}_{4.83}\text{O}_{18}$ 的堇青石陶瓷微波介电性能的影响。研究发现， K^+ 的引入能促进 α -堇青石的形成，抑制 β 、 μ 堇青石相。这主要是由于 K^+ 引入后会与 O^{2-} 的键合对六元环进行重整，能提高六元环的对称性，这有利于提高堇青石陶瓷的品质因数。

Terada 等^[54]研究了 Ni^{2+} 掺杂对 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 堇青石陶瓷微波介电性能的影响。 Ni^{2+} 取代可以有效提高品质因数($Q \times f$)，当 $x=0.1$ 时， $Q \times f$ 值最高可达 99110 GHz。图 5 表明：在垂直于 c 轴的方向上，掺杂后使 $[(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4]$ 四面体组成的六元环更趋近于正六边形，提高了堇青石晶体结构对称性，使堇青石陶瓷的 $Q \times f$ 值提高。

Song 等^[55]用 La^{3+} 取代 Mg^{2+} 制备 $(\text{Mg}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 陶瓷。当 $x=0.05$ 时，获得最优微波介电性能，此时， $\epsilon_r=6.7$ 、 $Q \times f=78,500$ (14.3 GHz)、 $\tau_f=-22 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 。使用 Rietveld 方法精修 XRD 数据，得到不同位置 O 原子的键角数据，使用这些数据计算键角的标准差来反映

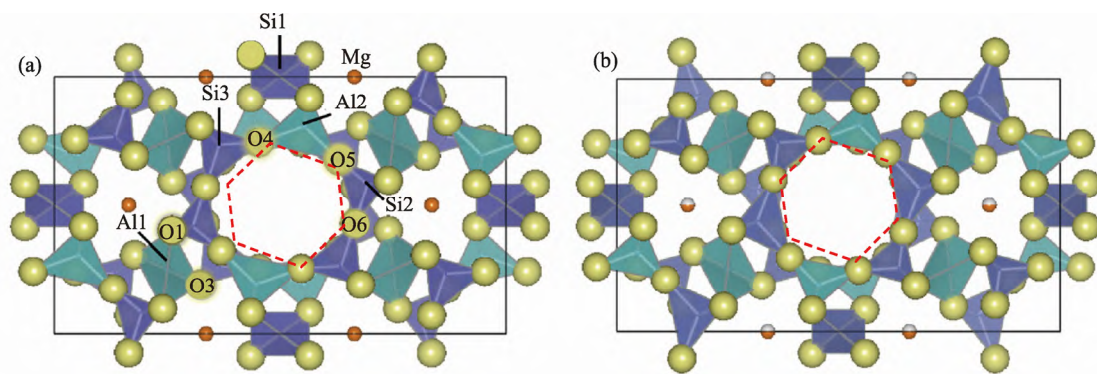


图 5 $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (a)和 $(\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (b)的晶体结构^[54]
Fig. 5 Crystal structures of $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (a) and $(\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (b) ^[54]

$[(\text{Al}_2\text{Si}_4)\text{O}_{18}]$ 六元环结构, 标准差越小, 六元环对称性越高。经计算 $x=0.05$ 时的键角标准差均小于 $x=0$ 及 $x=0.1$ 时的标准差。因此, 当 $x=0.05$ 时, La^{3+} 的引入能有效提高六元环的对称性, 进而提高堇青石材料的品质因数, 起到改善堇青石陶瓷微波介电性能的作用。

王 阔毅等^[56]研究了 Y^{3+} 对 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18+x}$ 堇青石陶瓷微波介电性能的影响。结果表明, 当 $0 < x < 0.05$ 时, Y^{3+} 会占据 Mg^{2+} 晶格位置, 完全固溶进堇青石晶体结构中, 这会提高 $[(\text{Si}_4\text{Al}_2)\text{O}_{18}]$ 六元环的对称性, 使得堇青石的介电常数由 6.15($x=0$)提高至 6.31($x=0.05$), 品质因数从 33000 GHz 提高至 41000 GHz。当 $0.05 < x < 0.25$ 时, 由于 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相($\epsilon_r=4.70$)的生成导致 $x=0.25$ 时介电常数降至 5.90, 品质因数降至 24000 GHz。

4.3 力学性能

在高温窑具、尾气净化器以及熔体过滤器等对抗震性能要求较高的领域, 在除了满足较低的热膨胀系数的同时, 还要具有较高的机械强度。然而, 堇青石陶瓷的力学性能(抗弯强度约为 20 MPa ~ 30 MPa^[57])与 SiC ^[58]、 Si_3N_4 ^[59]等陶瓷相比差距较大, 这在一定程度上制约其在这领域的应用。因此, 通过掺杂改善堇青石陶瓷的力学性能使其能更好地满足应用需求成为研究热点之一。

目前, 改善堇青石陶瓷力学性能有两种途径: 一是通过掺杂元素在较低温度下生成液相, 进而提高基体的强度; 二是加入力学性能较好的第二相, 但该法改善堇青石力学性能的同时, 可能会带来了热膨胀系数升高的问题。

王晓凤等^[60]采用溶胶—凝胶法制备堇青石陶瓷, 研究了 La^{3+} 掺杂对堇青石陶瓷相组成和性能的影响。研究表明, 随着烧结温度的提高、 La^{3+}

含量的增加, 该陶瓷的致密度、弯曲强度逐渐提高, 气孔率逐渐下降。当烧结温度为 1300 °C、 La^{3+} 为 8 wt.% 时, 气孔率为 10%, 抗弯强度升至 74 MPa。 La^{3+} 的作用主要是作为烧结助剂, 提高致密度, 使瓷体致密。另外, La^{3+} 还起到降低烧结温度, 在 1300 °C 获得单一 α -堇青石, 减少杂相, 一定程度上能改善陶瓷致密性及抗弯强度。

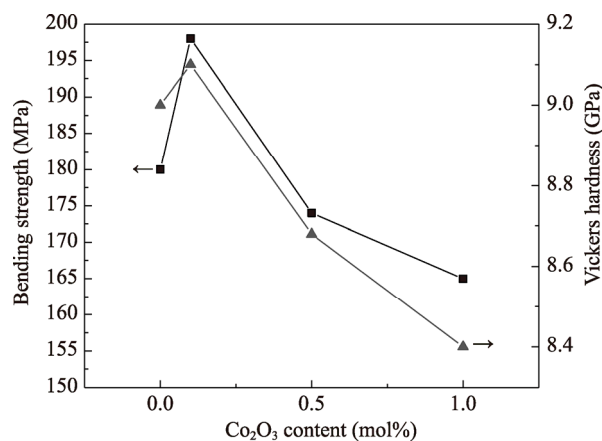


图 6 含不同 Co_2O_3 含量的微晶玻璃在 1020 °C 下结晶 3 h 后的维氏硬度和抗弯强度^[61]

Fig. 6 Vickers hardness and bending strength of the glass-ceramics containing different contents of Co_2O_3 after crystallization at 1020 °C for 3 h ^[61]

Tang 等^[61]研究了 Co_2O_3 掺杂对堇青石陶瓷力学性能的影响。当 Co_2O_3 含量小于 0.1 mol% 时, 堇青石陶瓷的晶粒尺寸小于 10 nm, 由于纳米尺寸效应的存在, 其抗弯强度较高; 当 Co_2O_3 含量大于 0.1 mol% 时, 晶粒尺寸扩大了五倍以上, 晶粒的增大极大地削弱了纳米尺寸效应, 此时维氏硬度和抗弯强度开始下降。

Kumar 等^[62]研究了 CeO_2 掺杂对堇青石陶瓷力

学性能的影响。研究发现,当 CeO_2 掺量为 5 wt.% 时,堇青石陶瓷的力学性能(断裂韧性、抗弯强度)均优于未掺杂样品。这主要是由于 Ce^{4+} 的加入会产生液相,引起瓷体致密化,进而提高了抗

弯强度^[63],如图 7 所示。在相同烧结温度下,当掺入 2 wt.% 的 CeO_2 时,颗粒间具有较厚的烧结颈部,这表明 CeO_2 的掺杂能有效提高堇青石陶瓷的力学性能^[64]。

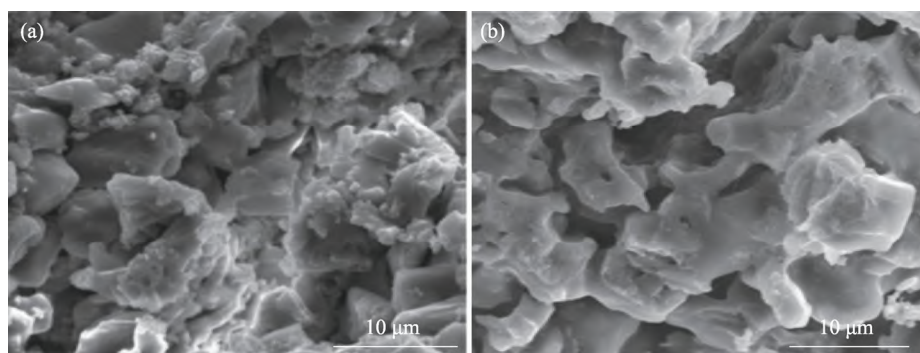


图 7 1250 °C 纯堇青石(a)与 CeO_2 掺量为 2% 的堇青石(b)的 SEM 图^[64]

Fig. 7 SEM images of pure cordierite (a) and cordierite with 2% CeO_2 (b) at 1250 °C^[64]

另外,当掺入少量的网络形成离子^[65](如: B^{3+}),生成的液相会进入到陶瓷基体之中,促使基体颗粒重排,在降低烧结温度的同时,也会提高烧结致密度,进而提高其力学强度。

研究人员也可通过添加 SiC 第二相来改善堇青石陶瓷材料的力学性能^[66-67]。随着 SiC 含量的增加,在烧结的过程中会产生烧结液相促进材料致密度,提高基体抗弯强度;然而当添加过量时, SiC 和堇青石陶瓷的热膨胀系数不匹配,会造成力学性能的损伤。

5 总结与展望

在堇青石陶瓷制备过程中,通过掺杂其他元素取代堇青石晶体中不同位置的离子可以有效实现堇青石陶瓷不同性能的调控,但其作用机理仍需深入研究。另外,国内工业化生产的堇青石粉体从粒径分布、纯度以及烧结后的相关性能方面还有待进一步提高。对于堇青石陶瓷的研究任重道远,特别是对于高端制造领域用堇青石陶瓷的研发亟待突破,国产替代迫在眉睫。

虽然堇青石陶瓷已在冶金、汽车、催化、化工以及电子等领域得到了广泛的应用,但我国在对堇青石陶瓷研究方面起步较晚,在诸多方面与国际水平存在较大差距,这主要表现在粉体制备粒度的控制以及热膨胀系数的调控等方面。

鉴于此,今后研究应重点关注以下两点:

(1) 优化改进粉体制备工艺,提高粉体质量,

进一步控制减小粉体粒径,提升粉体纯度。

(2) 掺杂改性优化性能,加强掺杂对堇青石陶瓷热膨胀各向异性、微波介电性能、力学性能的影响机理研究。

参考文献:

- [1] 李昊,李翠伟,汪长安. 轻质高强堇青石多孔陶瓷的制备与表征[J]. 陶瓷学报, 2021, 42(4): 632-638.
LI H, LI C W, WANG C A. Journal of Ceramics, 2021, 42(4): 632-638.
- [2] 刘阳,颜小庆. 堇青石的合成率及红外性能的研究[J]. 中国陶瓷工业, 2021, 28(4): 6-11.
LIU Y, YAN X Q. China Ceramic Industry, 2021, 28(4): 6-11.
- [3] 周新苗,江伟辉,冯果,等. 镁源种类对非水解溶胶-凝胶法合成堇青石粉体的影响[J]. 陶瓷学报, 2016, 37(6): 686-690.
ZHOU X M, JIANG W H, FENG G, et al. Journal of Ceramics, 2016, 37(6): 686-690.
- [4] LAO X B, XU X Y, JIANG W H, et al. Effect of excess MgO on microstructure and thermal properties of cordierite ceramics for high-temperature thermal storage [J]. Ceramics International, 2019, 45(17): 22264-22272.
- [5] SMAIL L, DJAIDA R, FOUJIL S, et al. Effect of temperature and magnesia on phase transformation kinetics in stoichiometric and non-stoichiometric cordierite ceramics prepared from kaolinite precursors [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 137: 11-23.
- [6] XIAO Z H, DONG X F, LI X Y, et al. Low temperature

- sintered cordierite ceramics from $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass powder [J]. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 2017, 7(6): 3004–3007.
- [7] DA SILVA M A F M, PEDRO S S, LÓPEZ A, et al. Investigation on the structural and photoluminescent properties of chromium-doped ceramics cordierite [J]. *Optical Materials*, 2016, 60: 188–195.
- [8] SON M A, CHAE K W, KIM J S, et al. Crystal structure and thermal expansion coefficient of cordierite honeycomb ceramics [J]. *Physica Status Solidi (A)*, 2019, 216(4): 1700994.
- [9] BEALL D M, MALARKEY C J, MERKEL G A. Low expansion, high porosity, high strength cordierite body and method [P]. *European Patent*, 1200369B1. 2002-2-05.
- [10] ZHANG J H, KE C M, WU H D, et al. Preparation and anisotropic lattice thermal expansion of hexagonal cordierite [J]. *Key Engineering Materials*, 2017, 726: 470–477.
- [11] LI Y R, WANG J M, SUN L C, et al. Mechanisms of ultralow and anisotropic thermal expansion in cordierite $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$: Insight from phonon behaviors [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101(10): 4708–4718.
- [12] OBRADOVIĆ N, PAVLOVIĆ V, KACHLIK M, et al. Processing and properties of dense cordierite ceramics obtained through solid-state reaction and pressure-less sintering [J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2019, 118(5): 241–248.
- [13] 李顺禄, 李忠权, 周朝阳, 等. 高岭土与氢氧化镁合成高性能堇青石材料[J]. *陶瓷学报*, 2002, 23(2): 134–135.
- LI S L, LI Z Q, ZHOU C Y, et al. *Journal of Ceramics*, 2002, 23(2): 134–135.
- [14] 宋谋胜, 张杰, 李勇, 等. 电解锰渣合成堇青石陶瓷及其烧结性能研究[J]. *环境科学与技术*, 2019, 42(8): 34–39.
- SONG M S, ZHANG J, LI Y, et al. *Environmental Science and Technology*, 2019, 42(8): 34–39.
- [15] 康桂峦, 任雪潭, 刘艳春. 堇青石的低温合成与表征[J]. *山东陶瓷*, 2020, 43(3): 12–16.
- KANG G L, REN X T, LIU Y C. *Shandong Ceramics*, 2020, 43(3): 12–16.
- [16] 张会, 薛群虎, 马立建. 烧成温度对溶胶-凝胶法制备堇青石陶瓷性能的影响[J]. *耐火材料*, 2017, 51(1): 1–4.
- ZHANG H, XUE Q H, MA L J. *Refractories*, 2017, 51(1): 1–4.
- [17] 刘振英, 姜悦纳, 肖银松, 等. 氧化锆掺杂对堇青石的结晶行为和烧结性能的影响[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2020(2): 5–7.
- LIU Z Y, JIANG Y N, XIAO Y S, et al. *China Non-metallic Minerals Industry*, 2020(2): 5–7.
- [18] 葛灵. 珍珠岩尾矿掺杂稀土元素制备堇青石微晶玻璃及性能研究[D]. 信阳师范学院, 2020.
- [19] HAMZAWY E M.A., AL-HARBI O A. Sintered mono-cordierite $\text{Mg}_2\text{Al}_{4-x}\text{B}_x\text{Si}_5\text{O}_{18}$ glass-ceramic with B/Al replacement at the nano- and micro-scale [J]. *Silicon*, 2018, 10: 439–444.
- [20] 何英, 周和平, 黄兆龙, 等. 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*, 2009, 38(S2): 63–66.
- HE Y, ZHOU H P, HUANG Z L, et al. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(S2): 63–66.
- [21] 卢利平, 张希艳, 柏朝晖, 等. 低温燃烧合成法研究进展[J]. *长春理工大学学报(自然科学版)*, 2008, 31(3): 82–84.
- LU L P, ZHANG X Y, BAI Z H, et al. *Journal of Changchun University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2008, 31(3): 82–84.
- [22] HE Y, GUO J M, HUANG Z L, et al. Low-temperature combustion synthesis of cordierite powder and its characteristic [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 412: 73–77.
- [23] 赵月明, 郭从盛, 谭宏斌. 堇青石陶瓷的应用与制备进展[J]. *中国陶瓷*, 2011, 47(10): 7–9.
- ZHAO Y M, GUO C S, TAN H B. *Chinese Ceramics*, 2011, 47(10): 7–9.
- [24] AČIMOVIĆ-PAVLOVIĆ Z, ANDRIĆ L, MILOŠEVIĆ V, et al. Refractory coating based on cordierite for application in new evaporate pattern casting process [J]. *Ceramics International*, 2011, 37(1): 99–104.
- [25] 陈颖, 聂祚仁, 周美玲, 等. 汽车尾气净化器用金属载体研究进展[J]. *材料导报*, 1999, 13(2): 22–24.
- CHEN Y, NIE Z R, ZHOU M L, et al. *Materials Reports*, 1999, 13(2): 22–24.
- [26] 杜玉洁, 周芸, 左孝青. 汽车尾气净化器载体的研究现状及发展[J]. *材料导报*, 2012, 26(11): 66–69.
- DU Y J, ZHOU Y, ZUO X Q. *Materials Reports*, 2012, 26(11): 66–69.
- [27] LI B, HUANG Q, YAN X K, et al. Low-temperature catalytic combustion of benzene over Ni-Mn/CeO₂/cordierite catalysts [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(4): 2359–2363.
- [28] DILLI R. Performance analysis of multi user massive MIMO hybrid beamforming systems at millimeter wave frequency bands [J]. *Wireless Networks*, 2021, 27(3): 1925–1939.
- [29] ZHAO P J, LU C X X, WANG J A, et al. *Human*

- tracking and identification through a millimeter wave radar [J]. *Ad Hoc Networks*, 2021, 116(4): 102475.
- [30] 赵国刚, 张迎春, 杨秀红, 等. 微波介质陶瓷材料研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(2): 1013–1016.
- ZHAO G G, ZHANG Y C, YANG X H, et al. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(2): 1013–1016.
- [31] 彭昶. 堇青石基微波介质陶瓷的制备及性能研究[D]. 电子科技大学, 2020.
- [32] 韩桢. 高性能堇青石陶瓷的制备及影响因素分析[D]. 吉林大学, 2017.
- [33] 康宁股份有限公司. 堇青石陶瓷体和方法[P]. 中国专利, CN1802333A. 2004-1-16.
- [34] OBRADOVIĆ N, DORDEVIĆ N, PELEŠ A, et al. The influence of compaction pressure on the density and electrical properties of cordierite-based ceramics [J]. *Science of Sintering*, 2015, 47(1): 15–22.
- [35] 李俊, 石旭海, 肖卓豪, 等. 氧化镁含量及原料煅烧对堇青石陶瓷热膨胀性能的影响[J]. *中国陶瓷工业*, 2016, 23(4): 6–10.
- LI J, SHI X H, XIAO Z H, et al. *China Ceramic Industry*, 2016, 23(4): 6–10.
- [36] 史志铭, 梁开明, 顾守仁. 元素掺杂对堇青石晶体结构及热膨胀系数的作用[J]. *现代技术陶瓷*, 2000(2): 18–23.
- SHI Z M, LIANG K M, GU S R. *Modern Technology Ceramics*, 2000(2): 18–23.
- [37] ZHANG J H, KE C M, WU H D, et al. Preparation and anisotropic lattice thermal expansion of hexagonal cordierite [J]. *Key Engineering Materials*, 2017, 726: 470–477.
- [38] SON M A, CHAE K W, KIM J S, et al. Structural origin of negative thermal expansion of cordierite honeycomb ceramics and crystal phase evolution with sintering temperature [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(7): 2484–2492.
- [39] KIM Y H, MERCURIO D, MERCURIO J P, et al. Structural study of a K-substituted synthetic cordierite [J]. *Materials Research Bulletin*, 1984, 19(2): 209–217.
- [40] SHI Z M. Sintering additives to eliminate interphases in cordierite ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 88(5): 1297–1301.
- [41] VEPA S S, UMARJI A M. Effect of substitution of Ca on thermal expansion of cordierite ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76(7): 1873–1876.
- [42] WISNIEWSKI W, BAPTISTA C A, RUSSEL C. Orientational changes during the surface crystallisation of cordierite from a $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{SiO}_2$ glass [J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(17): 5434–5440.
- [43] WANG S M, KUANG F H. Sol-gel preparation and infrared radiation property of boron-substituted cordierite glass-ceramics [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2010, 26(5): 445–448.
- [44] HAMZAWY E M.A., ALI A F. Sol-gel preparation of boron-containing cordierite $\text{Mg}_2\text{Al}_{4-x}\text{B}_x\text{Si}_5\text{O}_{18}$ and its crystallization [J]. *Materials Characterization*, 2006, 57(4): 414–418.
- [45] MIYAKE A. Effects of ionic size in the tetrahedral and octahedral sites on the thermal expansion of low-temperature cordierite [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 88(2): 362–366.
- [46] IKAWA H, OTAGIRI T, IMAI O, et al. Thermal expansion of high cordierite and its solid solutions [J]. *Yogyo-Kyokai-Shi*, 1986, 94(3): 344–350.
- [47] LOWNDES R, AZOUGH F, CERNIK R, et al. Structures and microwave dielectric properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_{2x/3}\text{TiO}_3$ ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32(14): 3791–3799.
- [48] DONG X, SUN C L, YANG H Y, et al. Influence of Mg_2SiO_4 addition on crystal structure and microwave properties of $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ceramic system [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2018, 29: 17967–17973.
- [49] SEBASTIAN M T, UBIC R, JANTUNEN H. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties [J]. *International Materials Reviews*, 2015, 60(7): 392–412.
- [50] 董雪. $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 系微波介质陶瓷材料制备及性能研究[D]. 电子科技大学, 2019.
- [51] LIU Y, LUO F, SU J B, et al. Enhanced mechanical, dielectric and microwave absorption properties of cordierite based ceramics by adding Ti_3SiC_2 powders [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 619: 854–860.
- [52] 周晓华, 彭昶, 董雪, 等. 镁含量对堇青石陶瓷微波介电性能的影响[J]. *电子元件与材料*, 2020, 39(6): 25–28+36.
- ZHOU X H, PENG C, DONG X, et al. *Electronic Components and Materials*, 2020, 39(6): 25–28+36.
- [53] MERCURIO D, THOMAS P, MERCURIO J P, et al. Powder neutron diffraction study of the thermal expansion of a K-substituted cordierite [J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24(11): 3976–3983.
- [54] TERADA M, KAWAMURA K, KAGOMIYAI, et al. Effect of Ni substitution on the microwave dielectric properties of cordierite [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(8): 3045–3048.
- [55] SONG K X, LIU P, LIN H X, et al. Symmetry of hexagonal ring and microwave dielectric properties of

- ($\text{Mg}_{1-x}\text{Ln}_x$) $_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18+x}$ (Ln=La,Sm) cordierite-type ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(5): 1167–1175.
- [56] 王 阔 毅, 刘 鹏, 魏 金 生, 等. 低 介 电 常 数 ($\text{Mg}_{1-x}\text{Y}_x$) $_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 陶 瓷 的 制 备 与 微 波 介 电 性 能 [J]. 硅 酸 盐 学 报, 2015, 43(9): 1203–1208.
WANG H Y, LIU P, WEI J S, et al. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, 43(9): 1203–1208.
- [57] 黄 健, 梁 艳 珍, 张 小 珍, 等. 烧 成 温 度 对 稀 土 尾 砂 堇 青 石 多 孔 陶 瓷 显 微 结 构 与 性 能 的 影 响 [J]. 陶 瓷 学 报, 2014, 35(6): 593–597.
HUANG J, LIANG Y Z, ZHANG X Z, et al. Journal of Ceramics, 2014, 35(6): 593–597.
- [58] 李 辰 冉, 谢 志 鹏, 康 国 兴, 等. 国 内 外 碳 化 硅 陶 瓷 材 料 研 究 与 应 用 进 展 [J]. 硅 酸 盐 通 报, 2020, 39(5): 1353–1370.
LI C R, XIE Z P, KANG G X, et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(5): 1353–1370.
- [59] 刘 剑, 谢 志 鹏, 肖 志 才, 等. 烧 结 助 剂 对 氮 化 硅 陶 瓷 热 导 率 和 力 学 性 能 的 影 响 [J]. 硅 酸 盐 学 报, 2020, 48(12): 1865–1871.
LIU J, XIE Z P, XIAO Z C, et al. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2020, 48(12): 1865–1871.
- [60] 王 晓 凤, 史 志 铭. La^{3+} 掺 杂 对 堇 青 石 陶 瓷 的 相 组 成 和 性 能 的 影 响 [J]. 功 能 材 料, 2005, 36(8): 1254–1256.
WANG X F, SHI Z M. Journal of Functional Materials, 2005, 36(8): 1254–1256.
- [61] TANG W F, ZHANG Q, LUO Z W, et al. The effects of Co_2O_3 addition on crystallization, microstructure and properties of cordierite-based glass-ceramics [J]. Silicon, 2018, 10: 2123–2128.
- [62] KUMAR S M, PERUMAL A E, VIJAYARAM T R. Synthesis, characterization and sintering behavior influencing mechanical, thermal and physical properties of pure cordierite and cordierite-ceria [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2015, 4(1): 22–30.
- [63] LIU S F, ZENG Y P, JIANG D L. Effects of CeO_2 addition on the properties of cordierite-bonded porous SiC ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(9): 1795–1802.
- [64] MARIKKANNAN S K, AYYASAMY E P. Synthesis, characterisation and sintering behaviour in fluencing the mechanical, thermal and physical properties of cordierite-doped TiO_2 [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2013, 2(3): 269–275.
- [65] 王 少 洪, 陆 浩 然, 王 朋, 等. B_2O_3 和 煅 烧 温 度 对 堇 青 石 陶 瓷 材 料 的 影 响 [J]. 材 料 导 报, 2010, 24(10): 108–110+114.
WANG S H, LU H R, WANG P, et al. Materials Reports, 2010, 24(10): 108–110+114.
- [66] KAKROUDI M G, VAFA N P, ASL M S, et al. Effects of SiC content on thermal shock behavior and elastic modulus of cordierite-mullite composites [J]. Ceramics International, 2020, 46(15): 23780–23784.
- [67] 刘 云 猛, 陈 永 和. SiC 对 烧 结 堇 青 石 材 料 性 能 的 影 响 [J]. 材 料 导 报, 2011, 25(2): 523–525.
LIU Y M, CHEN Y H. Materials Reports, 2011, 25(2): 523–525.

(编辑 梁华银)