

堇青石综合利用现状与展望

张 巍

派力固(大连)工业有限公司, 辽宁 大连 116600

摘 要: 堇青石具有热膨胀系数低, 热导率小, 抗热震性能好, 介电常数低, 介电损耗小, 化学稳定性好等特点, 是一种具有多用途的非金属矿物原料, 既可单独作为材料使用, 又可与其他材料进行复合, 制备出复合材料来使用, 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。本文根据近年来堇青石在结构陶瓷、耐火材料、多孔材料、红外材料、介电材料和电子封装材料等领域应用的相关报道文献加以汇总, 系统地介绍了堇青石材料的综合利用进展。

关 键 词: 堇青石; 矿物材料; 陶瓷; 耐火材料; 多孔材料; 红外材料; 介电材料; 电子封装材料

中图分类号: TQ175.4; TD985; TB35 **文章编号:** 1007-2802(2015)02-0426-17 **doi:** 10.3969/j.issn.1007-2802.2015.02.027

Progress and Propect on Utilization of Cordierite Material

ZHANG Wei

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

Abstract: Cordierite is a kind of nonmetal mineral material with low thermal expansion coefficient, low thermal conductivity, good thermal shock resistance, low dielectric constant, low dielectric loss and high chemical stability. It not only can be used alone, but also can be used with other materials as a composite material. Cordierite is used widely in the fields of metallurgy, electronics, automobile, chemical industry, environmental protection and so on, and also used as a good refractory material, electronic packaging material, catalyst carrier, foam ceramics, biological ceramics, printed circuit board and heat radiation material. According to the newest investigation results of structure ceramics, refractory materials, porous materials, infrared material, dielectric materials and electronic packaging material, the progress of application of cordierite material was systematically introduced in this paper.

Key words: cordierite; mineral materials; ceramics; refractory; porous materials; infrared materials; dielectric materials; electronic packaging materials

堇青石分子式为 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, 其理论组成为 MgO 为 13.7%, Al_2O_3 为 34.9%, SiO_2 为 51.4%。堇青石有 3 种晶型: (1) α -堇青石, 六边对称型结构, 在温度区间 1000~1300℃ 快速结晶形成。(2) β -堇青石, 斜方晶系, 950℃ 下结晶形成, 这也是天然堇青石中常见的晶相。(3) μ -堇青石, 菱形晶相, 925℃ 下由堇青石玻璃相结晶形成, 这种晶相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 (Menchi and Scian, 2005)。堇青石具有热膨胀系数低, 热导率小, 抗热震性能好, 介电常数低, 介电损耗小, 化学稳定性好等特点 (Sugiura and Kuroda, 1955; Milberg and Blair, 1977; Evans *et al.*, 1980; Vepa and Umarji, 1993; Costa and Cruz, 2002; Camerucci *et al.*, 2003; Goren *et al.*, 2006; Efremov *et al.*, 2011), 但其机械强度较小, 在某些领域限制其应用。堇青石多产于片麻岩内, 在花岗岩内也时有发生, 颜色一般呈蓝色、淡蓝色、灰蓝色、烟蓝色、深

收稿日期: 2014-01-17 收到, 2014-03-29 改回

第一作者简介: 张巍 (1982-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事无机非金属材料结构和物性的研究。电话: 15542342305。E-mail: cnzhangwei2008@126.com.

蓝色等各种蓝色,从某一方向看去,往往像木堇花的深蓝色(堇青色),而从与此直交的方向看去,则呈现灰色或黄色,由于有这种二色性,故又叫做二色石。堇青石晶体多呈短柱状,在晶体内部偶尔含有硅线石、尖晶石、锆石、磷灰石、云母等包裹体,具有玻璃光泽。堇青石的晶体结构与绿柱石相似,在绿柱石阴离子 $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ 的 6 个 Si 原子中有一个被 Al 代替,形成堇青石阴离子 $[(\text{Si}_5\text{Al})\text{O}_{18}]^{13-}$,整个化合物由于电性平衡,绿柱石中的阳离子 $(3\text{Be}^{2+} + 2\text{Al}^{3+})$ 被堇青石中的 $(3\text{Al}^{3+} + 2\text{Mg}^{2+})$ 代替。天然堇青石大矿床至今还未被发现,工业上用的堇青石大都是人工合成的(Ianos *et al.*, 2009; Bejjiaoui *et al.*, 2010; Benito *et al.*, 2012; Obradović *et al.*, 2012; El-Buaishi *et al.*, 2012; 2013)。堇青石是一种具有多用途的非金属矿物原料,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、印刷电路板和低温热辐射材料等。堇青石既可单独作为材料使用,又可与其他材料进行复合,制备出复合材料。材料复合的设计思想和研究方法,即在单元组分材料的基础上,设计多相复合材料,利用各相优势互补,克服了单相组成材料在性能上的局限,使材料的综合性能有较大的提高,从而拓宽了材料的应用范围。本文对近年来堇青石在结构陶瓷、耐火材料、多孔材料、红外材料、介电材料和电子封装材料等领域应用的相关报道文献进行了归纳总结,系统介绍了堇青石材料的综合利用进展情况。

1 堇青石在结构陶瓷领域的研究进展

1.1 氧化铝-堇青石复合陶瓷

氧化铝陶瓷具有高强度、高硬度及良好的抗氧化和化学稳定性,因此氧化铝陶瓷是一种用途非常广泛的工程陶瓷。但氧化铝陶瓷材料热膨胀系数较高,为 $8.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ($20 \sim 1000^\circ\text{C}$),抗热震性能较差,难以承受剧烈的热冲击(Gupta, 1972)。研究表明(韩亚苓等, 2007a, 2008; 张巍等, 2008a; 张巍和韩亚苓, 2008b),将具有低热膨胀系数或负膨胀系数的材料引入到氧化铝陶瓷中,可以提高氧化铝陶瓷的抗热震性能。

钢水测温用热电偶保护管常常工作于钢水温度至室温环境工况下,因此对其抗热震性能提出了很高的要求。针对此情况,张巍等(2008c)首先以氧化铝、氧化硅和氧化镁为原料,合成出堇青石粉体,再用合成出的堇青石混合氧化铝、氧化锆和碳

化硅,制备出氧化铝-堇青石复合陶瓷(张巍和韩亚苓, 2008d)。通过样品断口的 SEM 照片(图 1)看出,在陶瓷内部有许多长柱状晶粒,这些纵横交错的晶粒无序排布,任意一个长柱状晶粒都与周围多个不同走向的长柱状晶粒相联结,彼此相互制约和加强,当一个长柱状组织受力导致变形或开裂时,必然受到周围其他长柱状晶粒的限制,宏观上表现为强度增加,如果受到的是热应力,则表现为抗热震性能提高。抗热震试验结果表明:试样经过 1500°C 至室温风冷条件下 1 次热震循环后,样品保持完好。韩亚苓等(2007b)在此基础上,研究了在氧化铝陶瓷中采用原位合成堇青石法制备氧化铝-堇青石复合陶瓷。采用原位合成法制备的氧化铝-堇青石复合陶瓷的性能与采用添加法制备的氧化铝-堇青石复合陶瓷的性能相当,由此认为,制备氧化铝-堇青石复合陶瓷更易采用原位法,这样既避免了合成堇青石的工序,又可达到节能减排的目的,降低了生产成本。Ribeiro 等(2006)则以铝污泥、硅藻土和滑石为原料,采用挤压成型技术,利用原位法制备出氧化铝-堇青石陶瓷管。

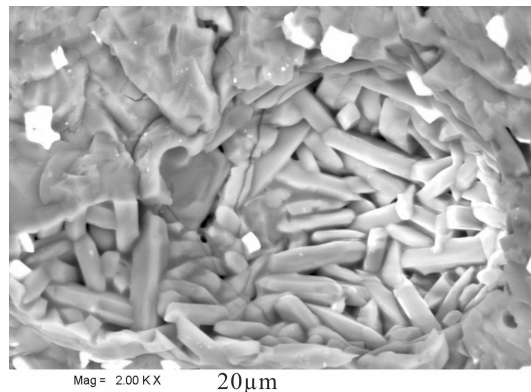


图 1 氧化铝-堇青石复合陶瓷中的长柱状晶粒
Fig.1 The columnar grains in alumina-cordierite composite ceramics

密集烤烟房用的换热器材料主要是普通低碳钢,其耐硫酸露点腐蚀性能较差,换成高温下耐酸的合金钢材,可提高耐腐蚀性、延长换热器使用寿命,但价格昂贵,耐腐蚀性也不是很理想。氧化铝原料来源广,成本较低,但氧化铝陶瓷的抗热震性能较差。为此,袁红涛等(2010)以矾土和堇青石等为原料,研制出密集烤烟房用氧化铝-堇青石换热陶瓷材料。材料的抗热震性能通过了试验,符合标准 YB/T 376.3 的要求。袁红涛等(2011)还在上述工作的基础上,研究了烧成温度对氧化铝-堇青石导热

陶瓷性能的影响。当烧成温度为 1270 ℃ 时,复合材料的性能最佳。程曦(2012)也以氧化铝和合成堇青石为原料,制备出堇青石-氧化铝陶瓷换热材料。在相同烧结温度下,随着堇青石含量的增加,试样的相对密度逐渐减小,显气孔率逐渐增大,热导率逐渐减小,抗折强度逐渐减小,但经过 800 ℃ → 水冷(20 ℃)条件下的抗热震性能则是先增强后减弱。当堇青石为 30% 时,烧结温度为 1350 ℃ 时,制备的陶瓷换热器的综合性能最佳。

1.2 莫来石-堇青石复合陶瓷

堇青石陶瓷最突出的优点是抗热震性能好,但其缺点是耐腐蚀性差,机械强度低,烧结温度窄。莫来石陶瓷具有很多优良的特性,如高熔点、抗蠕变性、低膨胀系数、高强度及抗腐蚀性等。因此,将莫来石与堇青石进行复合,制备出莫来石-堇青石复合陶瓷,可以发挥出二者各自的优点,提高材料的性能(Khezrabadi *et al.*, 2007)。

塔式太阳能热发电由于成本低而备受关注。作为塔式太阳能热发电系统的输热管道材料,要求材料具有低膨胀系数和良好的抗热震性能,并且能够承受 1000 ℃ 以上的高温。目前输热管道主要使用的是合金材料,但合金材料的极限使用温度较低,很难提高发动机的发电效率,而且合金材料高温时易受到腐蚀发生爆炸,影响了材料的使用寿命。虽也有 Al_2O_3 基复相陶瓷作为管道材料(徐晓虹等, 2010a; Xu *et al.*, 2011),但其抗热震性能较差。为此,徐晓虹等(2012)以合成堇青石和合成莫来石为原料,研制出堇青石-莫来石复合陶瓷(Xu *et al.*, 2013)。材料经过 1100 ℃ → 室温风冷条件下 30 次热震循环后没有出现裂纹。堇青石、莫来石以及玻璃相热膨胀系数不匹配,当材料受到急热或急冷时,在内部产生微裂纹,降低了材料中热震断裂的弹性应变能,因此该复合陶瓷具有良好的抗热震性能,有望作为塔式太阳能热发电输热管道材料。由 SEM 图片看出,在材料内部有许多的针棒状晶体、片状晶体和玻璃相。这些片状颗粒和针棒状晶体互相交叉,有利于强度的增加。然而针对这种太阳能热发电厂用的大直径高长度管道,由于陶瓷材料塑性差、脆性大、加工性能差,很难在工厂一次性生产出来。为了解决陶瓷之间的连接问题,马雄华(2013)以耐火泥和水玻璃为原料,制备出适用于太阳能热发电莫来石-堇青石陶瓷管道材料的粘结剂。该粘结剂常温时的剪切强度较大,随着热处理温度的提高,剪切强度先减小后增大,当温度为 1100 ℃ 时,剪切强度达最大值为 6.62 MPa,这个数值接近

于 Wang 等(2013)报道的高温粘结强度 7.3 MPa。该粘结剂低温时的粘结强度主要由水玻璃起作用,温度达到 1100 ℃ 时,一方面陶瓷表面本身活化,与粘结剂结合,另一方面耐火泥自身的不同原料之间也发生反应,形成与陶瓷坯体组成中相同的莫来石。该粘结剂有望实现太阳能热发电管道材料的粘结。莫来石-堇青石复合材料在国内外的研究及应用较多,但应用到输热管道材料上的研究甚少,因此以上作者的研究填补了这方面的空白,既具有学术意义,又具有潜在的应用价值和社会经济效益。

此外,白建光和赵敬忠(2008)以合成堇青石和合成莫来石等为原料,制备出堇青石-莫来石复相陶瓷。当堇青石加入量为 35% 时,材料的抗热震性能最好。

1.3 其他原材料与堇青石复合的陶瓷材料

锂质低膨胀陶瓷因具有耐高温、热膨胀系数低、抗热震性能和高温化学稳定性好的特点,因此得到了广泛的应用(Rao, 1998)。锂质低膨胀材料主要是锂辉石质,但自然界中的 α -锂辉石在烧成过程中会转变为稳定的 β -锂辉石,并伴随着约 30% 的体积膨胀,导致制品变形。因此锂辉石在使用前须经过煅烧工序,但这增加了成本。而透锂长石($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$)是另一种含锂矿物,其热膨胀系数极低,为 $\alpha = 0.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (20 ~ 600 ℃) (Mandal *et al.*, 2007),且透锂长石在高温下没有晶型的转化,不会由此引起体积的变化,因此使用前不用煅烧。李月明等(2008)以透锂长石、高岭土、紫木节、滑石和石英为原料,通过原位生成堇青石,制备出透锂长石-堇青石复相低膨胀陶瓷材料。试样的相组成为透锂长石和堇青石。当烧成温度 ≤ 1260 ℃ 时,材料结构疏松,抗折强度较低,热膨胀系数较高;当烧成温度为 1280 ℃ 时,材料的热膨胀系数最低, α 为 $1.751 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$,抗折强度达到最大值 76.2 MPa;当烧成温度为 1290 ℃ 时,材料中出现大量的气孔,抗折强度降低,热膨胀系数增大,说明材料发生了过烧。由此得出,透锂长石-堇青石质复相陶瓷具有较低的热膨胀系数,但其烧结温度范围较窄。

太阳能聚光热发电技术中的储热子系统是太阳能热发电站的重要组成部分,对电站连续、稳定发电起着重要的作用。作为太阳能高温热发电用的储热材料,需要不断经受充放热循环,因此这种储热材料必须具备:(1)良好的抗热震性能;(2)高温使用时不挥发、不分解;(3)储热密度高和导热性能良好;(4)耐腐蚀性能好,无毒、无腐蚀、不易燃易

爆;(5)价格低廉(朱教群等,2009)。红柱石具有抗热震性能好、熔融性和易转变为莫来石的性能,且原料本身不需要煅烧,因此红柱石材料在对抗热震性与高温强度要求高的领域有很好的应用(张巍等,2011a,2011b;张巍,2012a,2012b,2012c,2012d)。吴建锋等(2012)以红柱石、高岭土、滑石和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为原料,研制出红柱石-堇青石太阳能发电用储热陶瓷。原位生成的柱状堇青石与红柱石转化的片状莫来石相互交织,有利于提高材料的抗热震性能。试样经过 $1100\text{ }^\circ\text{C}\rightarrow$ 室温风冷条件下30次热震循环后的抗折强度不但没减小反而增大了26.20%。

由于太阳辐射照到地球后的辐射能量密度较低,因此在利用太阳能之前,必须提高它的能量密度。太阳集热器是太阳热发电系统的关键构件,其效率直接受太阳能选择性吸收涂层的影响,这种涂层的太阳吸收率很高,而自身的发射率却很低,能够把能量密度较低的太阳能转换成能量密度较高的热能,把太阳能聚集在一起。因此,性能优良的太阳能选择性吸收涂层对提高集热器效率起着重要作用。然而,目前大多数涂层仅局限于中低温应用中,不能满足太阳能热发电系统的服役要求。碳化硅具有熔点高、高温强度高、耐磨、耐腐蚀、抗氧化、热导率高、电导率高等一系列优异性能(张巍,2008,2009a),且是一种高吸收高发射的陶瓷材料,因此是较为理想的吸热基体材料。为了寻求一种高温性能稳定、太阳吸收率较高、生产成本较低的新型高温选择性吸收涂层材料,李勇华(2012)以碳化硅、苏州高岭土、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和滑石为原料,制备出堇青石-碳化硅复相陶瓷涂层材料。堇青石的引入,一方面可以提高碳化硅陶瓷涂层的抗热震性,另一方面利用其热发射率随着温度升高而降低的特性来降低碳化硅陶瓷涂层的发射率。当原位合成堇青石含量为10%时,涂层材料性能最佳。试样经过 $1000\text{ }^\circ\text{C}\rightarrow$ 室温风冷条件下30次热震循环后,抗折强度增加了37.87%,主晶相并未发生改变。

皂石是蒙脱石族矿物,为含水的铝镁硅酸盐矿物。皂石陶瓷具有低介电损耗,耐高温性和高的机械强度,主要应用于高温领域,但其热膨胀系数较大($6\times 10^{-6}\sim 8\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$),抗热震性较差。将堇青石与皂石进行复合,可提高其性能。Gökçe等(2011)以预合成的皂石和堇青石为原料,制备出皂石-堇青石复合材料。经过 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 烧成后,体系内形成斜顽火辉石相、原顽火辉石相、堇青石相和

镁橄榄石相以及少量的 SiO_2 相。随着烧结温度的提高,材料的相对密度增大,多孔结构变得密实。当加入的堇青石量为20%时,材料的相对密度较大,此时材料具有最低的热膨胀系数,范围为 $(7.25\sim 9.5)\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。

2 堇青石在耐火材料领域的研究进展

2.1 莫来石-堇青石复合耐火材料

莫来石晶体属斜方晶系,熔点为 $1850\text{ }^\circ\text{C}$,是一种高温结构材料,具有较高的机械强度,较低的热膨胀系数($25\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 下平均 $\alpha\approx 6.2\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$),化学稳定性好、密度低、抗蠕变和抗热震性好等特点,是耐火材料领域中的一种常用原料(张巍,2012b,2012c,2012d)。将堇青石引入到莫来石材料中制备出莫来石-堇青石复合材料,不仅可以利用复相陶瓷热失配机制进一步提高莫来石材料的抗热震性能,而且也提高了堇青石的耐热温度。

钢铁厂薄板坯连铸连轧生产线(CSP)采用的是辊底式加热炉,使用大量炉辊。制作炉辊所用耐火材料是一种高级免烘烤耐火浇注料,运送钢坯时需承受巨大的温度波动。新炉辊的更换也是在不停炉的状态下进行的,新炉辊需从室温直接投入到高温的炉膛中使用,这个过程也是在短时间内产生巨大的温差。因此CSP炉辊用耐火材料必须具备良好的抗热震性能和抗爆裂性能。张巍等(2009b)为此开发出抗热震性能优良的莫来石-矾土-堇青石复合材料。以莫来石和铝矾土为基体的振动浇注料,初始加热时有很强的抗爆裂性,在较宽温度范围内都表现出高机械强度,适用于耐剥落及耐磨性优良的衬里部位(张巍等,2009c,2010a,2010b;张巍和戴文勇,2010c;Zhang *et al.*,2012)。在莫来石-铝矾土复合材料中添加适量的堇青石可以进一步提高材料的抗热震性能。随着堇青石含量的增加,材料的抗热震性能逐渐提高,材料经热震循环后的强度保持率逐渐增大。试样经过 $1200\text{ }^\circ\text{C}\times 15\text{ min}$ 至水冷热震循环5次后,未添加堇青石的试样抗折强度保持率为10.11%,而分别添加5%、10%、15%、20%堇青石试样的抗折强度保持率分别为27.16%、50.06%、60.70%、66.11%。此外,Zhang等(2011)还研究了不同粒度的堇青石(3~5 mm,1~3 mm,0~1 mm)对莫来石浇注料性能的影响。试样经过 $1200\text{ }^\circ\text{C}\times 15\text{ min}\rightarrow$ 水冷热震循环5次后,含有3种粒度堇青石浇注料的强度保持率分别为47%、53%和55%,添加0~1 mm堇青石的浇注料表现出最佳的抗热震性能。魏云峰(2008)以莫来石、焦宝石和

堇青石等为原料,制备出 CSP 炉辊用莫来石-焦寶石-堇青石耐火浇注料。该浇注料经过 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}\rightarrow$ 水冷条件下 40 次热震循环后不会出现裂纹。将研制的该浇注料应用于马钢 CSP 炉,实际使用表明:该料在免烧烤情况下完全可以适应 CSP 炉换辊时的温度剧烈变化,在换辊过程中从没发生过耐火材料爆裂事故,平均使用寿命为 16 个月,性能达到进口产品水平,成本仅为进口产品的三分之一。

相对于常规冶金方法和常规加热技术,微波冶金特别是微波加热在冶金中的应用日益受到重视(李钊等,2007; Das *et al.*, 2009)。微波冶金用耐火材料主要起到为物料与微波能相互作用提供反应空间的作用,因此微波冶金用耐火材料在反复急速升降温过程中必须具备:(1)具有良好的抗热震性(陈津等,2006);(2)具有较小的介电常数和较低的介电损耗,以便降低材料的微波吸收率,使微波能尽量多地与反应物料作用,提高能量的利用率(Mackenzie *et al.*, 2008)。为了开发这种微波冶金用耐火材料,孟彬等(2011)以 Al_2O_3 、 SiO_2 和 MgO 为原料,通过原位反应合成出莫来石-堇青石复合材料。经过 $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结后的试样中为堇青石相、莫来石相和刚玉相,但刚玉相比 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结后的少,莫来石相增多。这是由于 $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 接近堇青石的分解温度($1465\text{ }^{\circ}\text{C}$),在此烧结温度下堇青石已部分开始分解,产生莫来石相和 SiO_2 相。分解产生的 SiO_2 相易与残余的刚玉相反应生成莫来石相,因此刚玉相减少,莫来石相增多。Miyachi 等(2009)研究表明,刚玉对微波的吸收能力大于莫来石和堇青石的,因此刚玉相的减少能降低材料对微波的吸收,从而可使更多的微波与反应物料作用。Marghussian 等(2009)研究表明,单一堇青石的室温抗折强度为 55 MPa ,单一莫来石的室温抗折强度为 200 MPa ,在本试验中,当理论组成为 $w(\text{堇青石})=50\%$, $w(\text{莫来石})=50\%$ 时,材料的抗折强度最大,约为 83 MPa 。材料经过 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}\rightarrow$ 水冷条件下 4 次热震循环后的抗折强度保持率约为 70% , 8 次热震循环后的抗折强度保持率约为 50% 。根据 Murali 等(2010)的研究,烧结温度的提高会导致材料的气孔率降低和结晶、固溶程度提高,这使得材料的空间电荷极化以及由玻璃相和固溶程度不完善导致的结构极化均显著降低,因此材料的介电损耗随烧结温度的提高而显著降低。在本试验中,烧结温度由 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提高至 $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$,不同配比试样的相对介电常数由 $4.3\pm$ 升高至 $5.0\pm$,而介电损耗角正切值则由 $0.1\pm$ 下降至 $0.01\pm$ 。

铁水预处理 KR 法脱硫(机械搅拌法脱硫)是一种技术先进、工艺成熟、成本较低的采用机械搅拌方式的炉外铁水预处理脱硫方法。KR 法搅拌脱硫的关键装置是由耐火材料浇注成型的搅拌头,依靠它在熔融铁水中进行快速旋转,保证脱硫剂与铁水充分混合、反应,从而达到脱除铁水中硫的目的。当搅拌头接触高温铁水时,耐火材料内外层产生巨大温差,在间歇性作业状态下,搅拌头浇注料因急冷急热同样存在巨大温差,这就要求 KR 搅拌头用耐火材料具有良好的抗热震性能。刘加善等(2007)为此以天然莫来石和堇青石为主要原料,研制出 KR 搅拌头用浇注料。该料具有优良的抗热震性能,经过 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}\rightarrow$ 水冷条件下,抗热震稳定性可达到 30 次。将该料实际应用于 180 t 铁水预处理生产线上,其首次使用寿命达到了 305 次。

耐火材料是陶瓷行业非常重要且必不可少的辅助材料,也是陶瓷行业科学发展,实现低碳经济的重要组成部分。何天雄(2012)论述了我国陶瓷工业用耐火材料的现状与发展,指出陶瓷工业用耐火材料按用途可分为窑体用耐火材料、窑车用耐火材料和窑具耐火材料,其中堇青石-莫来石制品过去主要用作窑具,但最近几年新建窑炉的窑顶及梭式窑的窑墙也开始使用堇青石-莫来石材料,该类材料具有膨胀系数低、抗热震性好、成本低等特点。吕戌生等(2008)和马林等(2008)均以滑石、工业氧化铝、苏州高岭土为原料,采用原位合成堇青石和莫来石的方法,研制出用于支撑、保护陶瓷制品烧成的堇青石-莫来石质窑具。当 $w(\text{堇青石})\leq 50\%$ 时,材料具有最佳的性能。方斌祥等(2009)以堇青石和莫来石等为原料,研制出支撑瓷件的专用窑具堇青石-莫来石棚板。当加入量 $w(\text{堇青石})=32.5\%$ 时,棚板具有最佳的性能。材料的主晶相仅有莫来石相和堇青石相,因此可以保证研制的棚板既有堇青石的高抗热震性特点,又有莫来石的高耐火度特点。复合材料的骨架主要由莫来石和堇青石骨料组成,两者晶相则由堇青石、莫来石和低铝高硅氧玻璃相组成的“联接桥”牢固联接,这些“联接桥”发育良好,在高温下形成更稳定的显微结构,从而可提高复合材料的高温力学性能,增强抵抗高温下机械载荷破坏的能力,延缓使用过程中的弯曲变形。陈冀渝(2007)也以莫来石、堇青石和黏土为原料研制出高耐用寿命窑具,通过控制原料中粒度小于 0.3 mm 的细颗粒的杂质 Na_2O 、 K_2O 与 Fe_2O_3 、 MgO 的含量,能有效减少玻璃相的生成量,降低热膨胀率,这不仅有利于提高制品的体积稳定性,而且还

能改善材料的抗热震性能,从而可延长窑具的使用寿命。

此外,国外的一些研究人员对堇青石-莫来石耐火材料的机理进行了研究。Boccaccini 等(2005)研究了堇青石-莫来石耐火材料的显微组织。 α -石英颗粒的存在会使材料在室温下有更好的韧性,而玻璃相的存在则会使材料具有更好的高温断裂韧性。Chotard 等(2008)采用超声波技术研究了堇青石-莫来石耐火材料的高温特征。由于堇青石和莫来石的热膨胀系数不匹配,因此材料在高温使用时内部产生内应力。当材料内部形成显微裂纹时,弹性模量下降。堇青石-莫来石材料从室温加热到 1215 °C 再冷却至室温的过程中,弹性模量的变化分为 5 个区间:(I) 室温~870 °C,弹性模量缓慢而持续的增加(由 16GPa 至 24GPa);(II) 870~1215 °C,弹性模量急剧增加(由 24GPa 至 40GPa);(III) 1215~710 °C,冷却阶段初期,弹性模量继续增大(由 40GPa 至 45GPa);(IV) 710~280 °C,弹性模量开始减小;(V) 280 °C 至室温,弹性模量继续减小,但比前一阶段缓慢,最终减小至接近于热震前的值 18GPa。Hipedinger 等(2002, 2004)研究出以磷酸镁为结合剂的堇青石-莫来石耐火浇注料,并对其硬化机理进行了分析。Khezrabadi 等(2012)先以滑石、高岭土和氧化铝合成出堇青石,再以合成堇青石、红柱石、 Al_2O_3 微粉、 SiO_2 微粉和 Secar 71 水泥为原料,研制出堇青石-莫来石低水泥浇注料。在 1200~1300 °C 区间,由于水泥与 SiO_2 微粉发生反应,形成液相,材料的强度下降。而后,莫来石从液相中逐渐形成,增强了基体,并导致液相量的减少。因此材料的物理和力学性能由于大量莫来石的生成而提高。材料在加热过程中,80% 的 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 相转变为莫来石相,另外的 20% 形成富硅的玻璃相。

2.2 镁铝尖晶石-堇青石复合耐火材料

镁铝尖晶石是一种具有高熔点,较大热膨胀系数($9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$),较稳定化学性质,对弱碱性熔渣具有较强抵抗能力的矿物,但是其抗热震性能较差。将具有低热膨胀系数的堇青石添加到镁铝尖晶石材料中,可以降低复合材料的热膨胀系数,提高材料的抗热震性能。

水泥窑系统中常常使用替代燃料以减少煤的消耗,这些替代燃料燃烧后产生 R_2O 、 SO_3 、 Cl^- 等挥发性组分,致使水泥窑中的环境变得更加复杂。窑炉中所有 800~1200 °C 的部位在这种环境下易于形成结皮,严重影响了窑的正常运行(韩春华和谢峻林,2004;范泳等,2006)。而目前新型干法水泥窑

窑尾主要使用的是 Al_2O_3 含量为 25%~30% (质量分数)的耐碱黏土质和添加 SiC 的铝硅质耐火材料。但由于耐碱黏土质材料没有抗结皮性,碱含量较高且碱硫比大于 1 时 SiC 材料的耐侵蚀、抗结皮较差。因此,需要一种同时具有良好抗热震性和耐碱蚀性能的抗结皮耐火材料。于龙泉等(2012)以镁铝尖晶石和堇青石等为原料,制备出镁铝尖晶石-堇青石复合耐火材料。随着堇青石的增加,材料的抗折强度降低,但抗热震性能提高。该材料能有效缓解水泥窑窑尾系统较高温下的结皮堵塞问题,并且具有优异的抗热震性能,一旦结皮经高压空气吹扫也不易损坏。杨圣玮(2013)也以电熔镁铝尖晶石和堇青石等为原料,制备出镁铝尖晶石-堇青石浇注料,并与市售的普通浇注料进行了性能对比。普通浇注料的劈裂抗拉强度是镁铝尖晶石-堇青石浇注料的 3~5 倍,因此研制的该浇注料的抗结皮性最优。经抗水泥熟料和碱硫侵蚀试验后,普通浇注料的侵蚀较严重,而研制的该浇注料侵蚀较轻,基本上不与侵蚀料反应,因此该浇注料抗水泥物料和碱硫组分的侵蚀性最好。材料中引入堇青石后,强度有所降低,但试样经过 1100 °C → 风冷条件下 10 次热震循环后的抗折强度保持率由 62.34% 提高到 92%。

2.3 其他

针对常规燃煤发电技术造成的环境污染问题,一种洁净燃烧技术-流化床燃烧技术应运而生。然而循环流化床锅炉内部燃烧烟气产生的湍流和烟尘对炉衬耐火材料造成剧烈的冲刷,使用条件非常苛刻,这就要求循环流化床用耐火材料需具备良好的耐磨性能和抗热震性能。刘淑焕等(2007)以焦宝石和堇青石等为原料,制备出耐磨性能和抗热震性能优良的浇注料。堇青石的引入使浇注料经过 900 °C → 水冷条件下 3 次热震循环后的抗折强度保持率由 10% 提高到 41.6%,但磨损量也随之增加。综合考虑抗热震性能和耐磨性能,堇青石最佳加入量为 $w(\text{堇青石}) = 7\%$ 。

在消失模铸造中,耐火涂层对铸件性能和尺寸的影响十分巨大,因此耐火涂层必须具备:(1)一定的耐火度和透气性;(2)易干燥、并且干燥后不易开裂,最终易去除;(3)易与聚合物粘接。使用堇青石作为消失模耐火涂层材料,具有以下优点:(1)低热膨胀系数,良好的抗热震性能;(2)高的耐火度;(3)不与金属熔液反应;(4)与金属熔液接触时不产生气体。因此,其良好的抗热震性保证了涂层不易出现裂纹,结构疏松有利于排气,进而可以保证铸件

的尺寸精度,可生产出高质量铸件。Aćimović 等(2011)以高岭土、氧化铝、滑石、氧化镁为原料,原位合成出消失模堇青石耐火涂层材料。材料的主晶相为堇青石,涂层易从铸件表面去除,制备的铸件表面光滑、明亮。

3 堇青石在多孔材料领域的研究进展

多孔材料具有均匀分布的微孔或孔洞、孔隙率较高、体积密度低以及较高的比表面积和独特的物理表面特性,对液体和气体介质有选择的透过性和能量吸收等特性,是一种应用较为广泛的材料。堇青石不但具有结构疏松、抗热震性好、热膨胀系数低等特点,还具有良好的吸附性能以及孔壁薄、几何表面积大等特点,可以收集有害物质,并且与各种催化剂活性组分的匹配性良好,适宜作为多孔材料使用,可用于制备多孔材料如蜂窝陶瓷和泡沫陶瓷,作为净化废气的理想催化剂载体和过滤装置,用于汽车尾气净化、金属熔体过滤、高温烟气过滤、超细粒子过滤、催化燃烧、热交换等化学加工过程。堇青石还具有热导率低的特点,因此多孔的堇青石陶瓷可将汽车燃气通道内的热量回收,并以热辐射的形式传给热回收装置。此外,它还有一定的消音功能,可用于汽车、摩托车的消音器上(Gonzalez *et al.*,1999;汪潇等,2009;赵月明等,2011)。

3.1 多孔材料的制备

目前,国内外制备蜂窝陶瓷中,方孔多孔陶瓷一般采用挤出成形工艺,圆孔多孔陶瓷一般采用热压铸成形工艺。其中,热压铸成形工艺必须采用大量的石蜡材料,石蜡含量一般占到蜂窝陶瓷成形所需要料浆的20%~25%,这就需要在烧制前进行长时间的“排蜡”处理。传统的排蜡工艺一般以多孔氧化铝粉为吸附剂,排蜡最终温度为1100~1200℃,排蜡周期长达3~4 d,整个生产周期约为7~8 d,能源损耗较大,且产品合格率较低。针对传统排蜡工艺存在的弊端,侯来广等(2013)以堇青石为无机原料,以石蜡、油酸、硬脂酸为有机原料,以多孔结构的氧化铝粉为吸附剂,采用一种新型的低温排蜡工艺,制备出堇青石多孔陶瓷。与传统排蜡工艺相比,蜂窝陶瓷产品每窑的装载量由3600件/窑提高到4800件/窑,热利用率由不足30%提高到80%以上,每窑的烧成费用从7000元降到3000元,产品合格率由60%左右提高到85%,生产周期大大缩短。

为了实现堇青石蜂窝陶瓷显微结构的最优化和热膨胀系数的超低化,其烧成温度大多在1400℃以上(Saha *et al.*,2001;张昭良等,2006)。但是对于

用作炭烟微颗粒捕捉器等的壁流式堇青石蜂窝陶瓷,气孔率和通透性是其关键指标,而高温烧成会损害其通透性(白佳海,2004)。对此,白佳海(2008)以高岭土、滑石和氧化铝粉为原料,以面粉和活性炭为成孔剂,采用低温烧成技术,制备出堇青石蜂窝陶瓷。当烧成制度为1340℃×5 h时,制备的纯堇青石相蜂窝陶瓷的显气孔率约为60%,平均热膨胀系数(室温至800℃)为 $1.67 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。在1280~1380℃保温5 h烧成的堇青石蜂窝陶瓷的显气孔率及吸水率均没有显著差异。

碳化硅多孔材料具有优良的高温性能、较高的机械强度、良好的抗热震性及较好的化学稳定性等优点,但其烧结温度过高(>2000℃)。将碳化硅与堇青石复合,不但能保持碳化硅多孔陶瓷的性能,还能降低陶瓷的烧结温度,对节省能源具有重要意义。白佳海(2006)和Zhu等(2007)分别以高岭土、滑石、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉和黏土、滑石、氧化铝为原料,再与碳化硅粉复合,以化学纯活性炭作为造孔剂,原位合成出碳化硅-堇青石多孔陶瓷。碳化硅-堇青石多孔陶瓷与碳化硅多孔陶瓷相比,强度增加,热膨胀系数降低,但显气孔率有所减小。当多孔陶瓷的气孔率为27.6%时,材料的强度可达54.6 MPa,并且材料具有极好的抗热震性能。

Naskar 和 Chatterjee(2004)与郭伟等(2010,2011;Guo *et al.*,2010)均以稻壳为原料,分别采用溶胶-凝胶法和高温固相反应法合成出多孔堇青石材料。为了提高堇青石多孔材料的力学性能,周立忠等(2009)以堇青石粉末为原料,通过在堇青石多孔陶瓷中添加5%(w)的 TiO_2 使多孔陶瓷在相同的烧结温度条件下更易于烧结,增强颗粒间的结合力,在未明显损害材料气孔率的前提下,通过材料烧结性能的改善提高了多孔材料的力学性能。林星泵等(2012)以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 细粉、烧滑石、烧高岭土为原料,以尿素为造孔剂,也将 TiO_2 作为添加剂,以桐油为分散介质,以普通浆糊为成型剂,制备出孔隙率接近于70%的堇青石多孔陶瓷。

3.2 多孔材料的应用

3.2.1 净化废气催化剂载体

汽车尾气净化催化系统主要由载体骨架、活性载体涂层以及催化剂活性组分三部分组成的三效催化剂(Sharma *et al.*,2008),载体骨架通常采用堇青石蜂窝陶瓷体,但其比表面积很小($<1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),因此必须在堇青石蜂窝陶瓷上涂覆一层高比表面积的活性涂层,以扩大催化剂活性组分的有效面积。这种活性涂层不但要具有适宜的孔径结构、高

的比表面积,而且还要与载体骨架之间有良好的结合性和高温热稳定性(Sun *et al.*, 2007)。田久英等(2010)以堇青石蜂窝陶瓷作为载体,制备出 γ - Al_2O_3 涂层的前驱物 AlOOH 溶胶,研究了添加剂聚乙二醇(PEG)对堇青石蜂窝陶瓷载体 γ - Al_2O_3 涂层性能的影响。PEG的添加,增大了溶胶的黏度,提高了载体涂层的负载量、比表面积和与堇青石蜂窝陶瓷载体的结合牢固度。但这种 γ - Al_2O_3 涂层的热膨胀系数要高于载体堇青石的,二者热膨胀系数的不匹配影响了整体式三效催化剂的抗热震性,同时在800℃以上, γ - Al_2O_3 易晶型转化为比表面积小的 α - Al_2O_3 ,降低了催化剂的活性。对此,黄云华等(2010)制备出化学组成为 $\text{CaZr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ (CZP)的NZP族涂层的溶胶态前驱物,将其涂覆于堇青石蜂窝陶瓷,形成CZP涂层。以磷酸锆钠 $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (NZP)为母体组成的NZP族磷酸盐材料的热膨胀系数与堇青石的极为相近,具有较高的抗热震性,是继 γ - Al_2O_3 之后的另一个极具潜力的涂层载体材料。CZP涂层与堇青石蜂窝陶瓷载体的界面结合良好。CZP-堇青石蜂窝陶瓷复合载体负载的单钨催化剂表现出与 γ - Al_2O_3 -堇青石蜂窝陶瓷负载的单钨催化剂相近的三效转化活性。

此外,苏军划等(2008)、董亮等(2009)、郭亚男等(2010)、刘仁龙等(2011)分别采用浸渍法,在堇青石蜂窝陶瓷载体上制备出加氢脱硫的 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /堇青石催化剂、 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ /堇青石整体式催化剂、 $\text{Mo-Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ /堇青石整体式催化剂、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ /堇青石催化剂。而采用浸渍法制备堇青石蜂窝陶瓷载体催化剂需要大量的催化剂浆液,很难保证浆液在载体表面涂覆均匀,同时浆液中的黏结剂也可能会覆盖活性位。对此,黄海凤等(2011)和Soghrati等(2012)分别采用原位沉淀合成技术和气相沉积法,制备出脱硝用 $\text{Mn}/\text{Ti-Si}$ /堇青石整体式催化剂和加氢脱硫用 CoMo/FACNT 催化剂。

董国君等(2009)、刘致强等(2011)和Neyertz等(2012)分别采用溶胶-凝胶法、原位水热合成法和浸渍法,分别在堇青石蜂窝陶瓷载体上制备出可有效脱除柴油机尾气中 NO_x 的 $\text{CuO}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /堇青石催化剂、 Cu-SAPO-34 /堇青石整体式催化剂和 K/CeO_2 /堇青石催化剂。但在堇青石蜂窝陶瓷载体上负载分子筛采用原位水热合成法时,蜂窝陶瓷需长时间浸泡在分子筛合成液中,陶瓷本身的结构易被破坏。为此,Madhusoodana等(2001)和韶晖等(2010)分别采用气相转移法,在堇青石蜂窝陶瓷载

体上合成了ZSM-5分子筛和 MnAPO-5 分子筛;常立亚等(2011)采用气相离子交换法,制备出脱 NO_x 用 $\text{Fe-Mo}/\text{ZSM-5}$ /堇青石催化剂。

Yamuna等(2004)以高岭土、 MgO 和硅酸镁为原料制备出堇青石蜂窝陶瓷载体,并通过浸渍法将铂制备成载体涂层,该体系能够去除78%的 CO 和82%的 HC 。祝杰等(2010)和El-Shobaky等(2011, 2012)分别采用浸渍法,在堇青石蜂窝陶瓷载体上分别制备出去除汽车尾气中 CO 的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ /堇青石催化剂和 $\text{CuO-Mn}_2\text{O}_3$ /堇青石催化剂、 Li_2O 掺杂的 $\text{CuO-Mn}_2\text{O}_3$ /堇青石催化剂。Yao等(2011)采用浸渍法,在堇青石蜂窝陶瓷载体上制备出适用于空气清洁器的杀菌率可超过99.9%的 TiO_2 光催化涂层。该涂层不仅具有去除空气中病菌的高效杀菌性能,还具有强烈的去污和除臭功能。

3.2.2 耐腐蚀性溶液或气体陶瓷膜支撑体

将化工、冶金、纺织等行业中排放的具有强酸、强碱等强腐蚀性溶液或气体处理和回收,符合低碳经济和可持续发展理念。无机陶瓷膜具有耐高温、化学稳定性好、机械强度高、孔径可控、污染小和使用寿命长等特点。常见的微滤膜、超滤膜、纳滤膜的结构都是由支撑层、中间层、分离层三层,即为非对称结构组成(Maarten and Verweij, 1999)。现用的陶瓷膜支撑体多采用 Al_2O_3 材料,但 Al_2O_3 支撑体存在价格昂贵、烧结温度高、热膨胀系数大等缺点。对此,Zhou等(2005)、张磊等(2009)和韩火年等(2011)均以堇青石为原料,制备出堇青石支撑体。Zhou等(2005)研究了堇青石作为支撑体的ZSM-5滤膜的制备和全蒸发过程。张磊等(2009)则将制备的堇青石支撑体置于20%(w) H_2SO_4 和10%(w) NaOH 溶液中煮沸8h(温度为100~107℃),研究了其耐酸碱腐蚀性能。堇青石支撑体的耐碱性优于耐酸性,这是由于堇青石经过强酸的腐蚀作用后, Mg 、 Al 等碱金属氧化物和酸作用生成盐而溶解,导致大量无定形的 SiO_2 析出在堇青石的表面;而经过强碱的腐蚀作用后,由于少部分富 Si 的玻璃相和杂质元素溶解在热碱溶液中,导致 Mg 、 Al 含量的增加。韩火年等的研究表明:当加入量 w (堇青石细粉)=20%时,支撑体具有最佳的性能。该支撑体具有良好的耐碱性能,适合碱性条件下的工业应用。

3.2.3 过滤器

在精密铸造行业中,多孔堇青石陶瓷可作为熔融金属过滤器,将熔融金属用堇青石泡沫陶瓷过滤,去除杂质,从而提高铸件的品质。因此要求堇青石多孔陶瓷在高温下必须有良好的力学性能。

然而,目前对堇青石多孔陶瓷力学性能的考察大多为室温下,高温下的性能数据很少,为此,Sandoval等(2010,2011)以高岭土、滑石和氧化铝为原料,分别以马铃薯和木薯淀粉作为结合剂和成孔剂,制备出多孔堇青石陶瓷材料,并通过劈裂试验研究了堇青石多孔陶瓷材料从室温到 1100 ℃ 的力学性能。当温度为 55~85℃ 时,由于淀粉在水悬浮液中膨胀和胶凝,因此淀粉颗粒即可作为坯体的结合剂,又可在高温下作为成孔剂。以木薯淀粉为结合剂和成孔剂制备的多孔材料具有更佳的高温性能(表 1),这主要是由于两种成孔剂制备的材料的孔隙度和玻璃相不同导致的。

表 1 两种成孔剂制备的多孔材料的性能(Sandoval *et al.*,2010)

Table 1 Values of mechanical parameters of two types of specimens				
成孔剂	温度	σ_F (MPa)	E_a (MPa)	σ_y/σ_F (%)
马铃薯	RT(室温)	10.6±1.5	580±160	73±21
	800 ℃	11.3±1.8	454±172	73±6
	1000 ℃	8.2±1.2	153±88	68±3
	1100 ℃	4.9±1.1	183±101	62±20
木薯	RT(室温)	14.6±2.6	1186±345	93±12
	800 ℃	14.0±1.0	475±20	98±3
	1000 ℃	13.8±1.3	442±88	95±7
	1100 ℃	7.1±2.3	233±135	77±6

注: σ_F —抗折强度(fracture strength); E_a —表观杨氏模量(apparent Young modulus); σ_y —屈服强度(yield stress)。

以堇青石制备的过滤器还可用于高温除尘。传统制备堇青石过滤器的方法是采用等静压和挤压成型,但这些成型方法在处理连接过滤器前部和基部时受到限制。Fuji 等(2007)则采用原位凝固法将过滤器前部和基部连接在一起,使其获得足够的强度。采用该法制备的过滤器,尘埃通过率小于 10 mg/m³。非通孔的存在,不仅减少了压力降,而且为过滤器前部提供了强度。该过滤器可作为高温固相/气相和固相/液相体系的分离装置。

4 堇青石在红外材料领域的研究进展

红外线被物质吸收后因可促进物质内部质点振动、转动等热运动而具有较强的热效应,因此被视为一种能量的传递方式和热源。波长为 8~12 μm 的远红外线易被人体吸收,对人体具有保健作用,能够激发人体细胞组织的活力,改善微循环,提高免疫力等,并对关节炎、腱鞘炎、骨折后遗症、腹痛等多种疾病具有良好的治疗效果(胡仲寅等,

2000;李洪敬等,2001;李红涛和刘建学,2005)。堇青石的晶体结构对称性较低且不紧密,其结构中硅氧四面体呈六方环状,六元环沿 c 轴排列,环与环之间由 Al³⁺和 Mg²⁺形成的多面体连接,六方环中存在 Al³⁺代 Si⁴⁺,环中心平行于 c 轴方向上形成的通道内具有较大的空间;此外,这种不紧密结构易造成堇青石结构中的组分被其他类似过渡族元素替代,从而出现晶格畸变和离子振动,对称性进一步降低。以上原因导致堇青石基材料具有较高的红外辐射率(Francisco and Javier,2004;Yamuna *et al.*,2005),再辅以堇青石耐高温、高介电常数、物理化学性能稳定、抗热震性好等特性,因此堇青石基材料是一种重要的红外材料。堇青石基红外陶瓷主要分为多相复合体系和掺杂固溶体两种类型(焦永峰等,2008),其在红外辐射方面的应用主要有 2 种:(1)堇青石红外辐射导电陶瓷,在以堇青石为基体的材料中加入半导体或导体,制出的电热元件比传统的电热元件表现出更好的红外辐射率和导电性。(2)以堇青石红外陶瓷粉为主,加入适当粘结剂制成的红外辐射涂料,可涂在高温炉体内部,吸收热量的同时又以红外辐射的形式释放热量,使炉内温度均匀,热效率大为提高;还可用在航天器上,作为耐热防护材料,吸收大气摩擦产生的高温,即节省了空间又减轻了重量(赵洪彬等,2006;He *et al.*,2009)。

4.1 多相复合

多相复合体系红外辐射材料是指将两种或两种以上具有高红外辐射率的材料进行复合,利用各相优势互补,提高复合材料的性能,扩大红外辐射材料的应用空间。

Fe₂O₃-MnO₂-Co₂O₃-CuO 过渡金属氧化物合成的尖晶石结构和反尖晶石结构铁氧体材料具有优良的红外辐射性能,但热膨胀系数较大,抗热震性能较差。Takushima 等(1982)将铁氧体材料与堇青石复合,制得的堇青石基多相复合红外陶瓷材料全发射系数 $\epsilon > 0.90$,且热膨胀系数大大降低,抗热震性能得到有效改善。徐庆等(2000)也以预合成堇青石、Fe₂O₃、MnO₂、Co₂O₃和 CuO 为原料,制备出常温红外辐射率达 0.930 的过渡金属氧化物-堇青石复合红外辐射材料。在复合体系中,过渡金属氧化物和堇青石都保持了各自相结构的相对稳定。闫国进(2008)以铁氧体生料(以铁、锰氧化物为主)和堇青石生料(以黏土、轻质氧化镁、硅粉、铝氧粉等为主)为原料,制备出堇青石红外辐射复相陶瓷。复相陶瓷的主晶相为堇青石和铁氧体共存,且两者均匀分布。有少量镁和硅进入了铁氧体的晶格,也

有少量铁和锰固溶进了堇青石的晶格。与单相铁氧体的发射率值相比,复相陶瓷的全波段红外发射率和光谱发射率均得到了一定程度的提高,全波段红外发射率提高了4%~5%,光谱发射率提高了1%~5%。税安泽等(2010)以 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Co_2O_3 和 CuO 为原料,预制出红外辐射基料,再与堇青石等混合,制备出抗热震性强、发射率高、适用于1000℃以上中高温的红外辐射涂料。堇青石的加入改善了红外辐射基料的微观结构,堇青石颗粒与红外辐射基料晶粒之间只是单纯的物理结合。将该涂料制成料浆喷涂在高铝砖表面,经过1000℃→水冷条件下20次热震循环后,表面无裂纹或脱落现象,大大提高了红外辐射涂料的抗热震性能。该涂料在整个红外波段范围内具有很高的发射率,尤其在短波段2.5~5 μm范围内,其发射率达到0.98以上,接近于黑体的发射率。

TiC_x 是一种缺碳型非化学计量化合物(一般 $x=0.47\sim 1$),其熔点为2937℃,具有导电性,热辐射率为90%。胡文康和贾碧(2004)以堇青石和 TiC_x 为原料,制备出堇青石基多相复合红外辐射导电材料。堇青石作为骨架提供力学强度,同时也是红外辐射的主要材料; TiC_x 则弥散其中,形成导电网络,也承担部分红外发射的功能。随着 TiC_x 含量的提高,复合材料的密度增大、电导率增大,而红外辐射率减小。密度增大是因为堇青石的组群状结构以六节环为基本结构单元,内部出现了较大的“空洞”,当 TiC_x 含量提高时,就会有更多的 TiC_x 进入这些“空洞”,从而使材料的密度增大。电导率增大是因为 TiC_x 本身是半导体,而堇青石不导电, TiC_x 弥散在堇青石形成的骨架中形成导电网络,故其含量提高,电导率增大。红外辐射率减小是因为在该复合材料体系内,堇青石相对于 TiC_x 具有更强红外辐射性能, TiC_x 主要起导电作用,故随 TiC_x 含量提高,堇青石的含量减小,复合材料的红外辐射率减小。

氧化钇稳定氧化锆不但抗热震性好,还具有优良的远红外辐射性能,被广泛应用于热障涂层、红外辐射涂料中。而氧化锆颗粒达到纳米级后,远红外发射峰发生宽化,散射系数减小,红外辐射性能进一步提高(胡傲和曾汉民,2004)。但是,纳米级颗粒易发生团聚现象,在应用过程中导致红外辐射性能及力学性能下降。通过用氧化锆包覆堇青石制备微纳米红外辐射复合材料,可以完成对纳米氧化锆的单颗粒有序分散,从而获得红外辐射性能好

的复合红外辐射材料。王晓琦等(2012)以 α -堇青石、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 Y_2O_3 、尿素、无水乙醇为原料,制备出堇青石-氧化锆微纳米红外辐射复合粉体。通过氧化锆纳米颗粒包覆的工艺可以提高堇青石粉体在3~5 μm波段的红外辐射性能,当氧化锆包覆质量分数为21.11%时,复合粉体具有最佳的红外辐射性能。

4.2 掺杂固溶体

堇青石晶体结构中的 Mg^{2+} 易被过渡族金属离子取代而引起晶格缺陷和晶格畸变,可引起材料中固有偶极距发生变化,降低离子振动的对称性,从而提高其红外辐射性能。因此,用适当与适量的过渡族元素对堇青石进行替代掺杂,可以进一步提高堇青石的红外辐射率,从而得到掺杂固溶体型堇青石基红外辐射陶瓷。

彭同江等(2009)以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 ZnO 为原料,按设计组成 $2(1-x)\text{MgO} \cdot 2x\text{ZnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 进行配料,制备出 ZnO 掺杂堇青石基红外陶瓷粉体。随着 ZnO 替代 MgO 比例的提高,试样的红外辐射率先增大后减小,当 $x=22.5\%$ 时,红外辐射率达到最高值0.978,此时 ZnO 掺杂堇青石基红外陶瓷的化学组成为: $1.55\text{MgO} \cdot 0.45\text{ZnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$,堇青石基红外陶瓷具有最佳的红外辐射性能。掺杂 ZnO 替代 MgO ,可在晶体结构中使 Zn^{2+} 代替 Mg^{2+} ,当掺杂量为22.5%时,堇青石基红外陶瓷试样为纯固溶体,结晶完全,且无杂晶出现。适量 Zn^{2+} 代替 Mg^{2+} ,加剧了堇青石结构中的非对称性,提高了堇青石的红外吸收能力和辐射能力。王树明等(2011)以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 等为原料,通过掺杂5%(w)的 ZnO ,制备出 Zn^{2+} 固溶堇青石红外辐射玻璃陶瓷。 ZnO 的掺杂不但抑制了 μ -堇青石的析出,而且还降低了 α -堇青石的析晶温度。 Zn^{2+} 固溶到堇青石晶体结构中,可以有效改善玻璃陶瓷的红外辐射性能,其法向全波段辐射率提高到0.90以上。

刘晓芳等(2003,2005)以氧化铝、碱式碳酸镁、氧化硅为原料,通过在堇青石基陶瓷中分别掺杂 ZnO 和 TiO_2 ,按照名义组成 $\text{Mg}_{2(1-x)}\text{Zn}_{2x}\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($x=0\sim 0.6$)和 $\text{Mg}_{2(1-x)}\text{Ti}_{2x}\text{Al}_{4(1+x)}\text{Si}_{(5-4x)}\text{O}_{18}$ ($x=0\sim 0.1$)进行配料,制备出红外辐射内墙涂料中的白色红外辐射填料。结果表明,(1)掺杂 ZnO 时,当 $x=0.2$ 时,样品的红外辐射性能达到最佳,其法向全波段的辐射率达到0.89,在8~14 μm波段的辐射率达到0.91以上;(2)掺杂 TiO_2 时,材料形成以 α -堇

青石为主体的晶体结构, Ti^{4+} 的固溶使 T_1 (与 $[\text{MgO}_6]$ 八面体一起在六元环之间起连接作用的四面体) 和 T_2 (组成六元环结构的四面体) 四面体上 Al、Si 分布的有序度提高, 引起 α -堇青石晶格畸变, 增强了晶格振动的非简谐效应, 从而提高了样品的红外辐射性能。当合成温度为 1420°C 时, 材料的法向全波段的辐射率达到 0.89, 在 $8\sim 14\ \mu\text{m}$ 波段范围内的辐射率达到 0.90~0.94。

饶瑞等 (1998, 1999) 以预合成堇青石和在还原气氛下经高温处理后的掺杂 MnO_2 的 Fe_2O_3 为原料, 研制出常温高辐射率 Fe_2O_3 -堇青石系红外辐射陶瓷。在 Fe_2O_3 中掺杂 MnO_2 , MnO_2 与 Fe_2O_3 反应, 生成少量的 MnFe_2O_4 , Mn^{4+} 还原成 Mn^{2+} , 活跃的 Mn^{2+} 置换了 Fe^{2+} , 产生了掺杂效应, 导致了晶格周期性的破坏, 在局部地区形成了杂质能级, 从而提高了 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 的辐射率。而后, Mn^{2+} 进入堇青石结构, 占据 Mg^{2+} 位置, 由于堇青石结构中的 Mg^{2+} 被取代, 导致了内部电价不平衡和晶格的严重畸变, 造成随着堇青石含量增加, 堇青石的结构从无序向有序过渡。因此, MnFe_2O_4 与堇青石形成了置换型固溶体, 破坏了原来晶格的周期性, 改变了晶格常数, 降低了离子振动时的对称性, 从而提高了材料的红外辐射率。相对于高温红外辐射陶瓷材料, 研制的这种常温红外辐射材料拓展了红外辐射材料的应用领域, 可应用于以人体为红外辐射源的红外纺织物。当织物吸收人体的红外线后, 织物的温度升高, 红外辐射率也随之提高, 最终达到红外辐射与红外吸收相平衡, 热量的对流与热量的传导相平衡, 从而起到保暖的作用。Akazawa 等 (1993) 也采用 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 MnO_2 为原料, 通过在堇青石结构中掺杂 MnO_2 , 研制出 $\text{Mg}_{2(1-x)}\text{Mn}_{2x}\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($x\leq 0.6$) 堇青石固溶体系红外辐射材料。Wang 等 (2010, 2011) 则采用 Fe^{3+} 、 B^{3+} 等离子对堇青石进行掺杂, 也使堇青石的红外辐射率得到提高。

张霞等 (2010) 以氧化硅、氧化镁、氧化铝和氧化钪为原料, 通过在堇青石晶体结构中掺杂与 Mg^{2+} 半径相近的 Tm^{3+} , 按 $\text{Mg}_{2(1-x)}\text{Tm}_{2x}\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($x=0$ 、0.02、0.04、0.06、0.08) 的理论组成配料, 制备出 Tm^{3+} 固溶堇青石体系红外辐射材料。 Tm^{3+} 的固溶使堇青石晶格畸变的程度和晶格振动的非简谐效应增加, 因此提高了材料的红外辐射性能。当 $x=0.08$ 时, 材料的法向全波段辐射率达到最大值 0.91。

4.3 组分偏离

掺杂固溶体制备的堇青石基红外辐射材料多

为黑色或深色, 限制了一定的应用。原料组分偏离法是通过在配料过程中, 使部分原材料配比偏离化学计量比, 此法是在不引入杂质离子的前提下, 提高堇青石材料的红外辐射性能, 能够制得白色的堇青石基红外辐射材料, 为堇青石基红外辐射材料扩展了应用空间。

张霞等 (2012) 以氧化镁、氧化铝和氧化硅为原料, 按设计组成 $\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Al}_{4-x}\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 和 $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_{5-x}\text{O}_{18}$ ($x=0$ 、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5) 配料, 分别研究了堇青石在 Mg、Al、Si 组分偏离条件下的结构变化和红外辐射性能。粉体经过 1300°C 、4h 烧成后, 制得白色粉料。在 Mg、Al、Si 组分偏离条件下合成的产物均为六方结构的高温型堇青石基红外辐射材料, 随组分偏离量的增加, 六方晶系堇青石的特征衍射峰有明显变化。Mg 组分偏离对堇青石结构的影响最小, 无杂质相生成; 而随 Al 和 Si 组分偏离量的增加, 体系中出现了少量杂质相, 对应原材料中的 SiO_2 、 Al_2O_3 和尖晶石相, 但对堇青石的红外辐射率无明显影响。研究还表明: (1) 当 Mg 偏离量 $x=0.1$ 时, 试样 ($\text{Mg}_{1.9}\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) 的红外辐射率最大, 其晶格参数的变化相应也最大, 当 Mg 偏离量 $x>0.1$ 后, 堇青石的红外辐射率反而减小, 甚至小于纯堇青石 $x=0$ 试样的红外辐射率; (2) 当 Al 偏离量 $x=0.2$ 时, 试样 ($\text{Mg}_2\text{Al}_{3.8}\text{Si}_5\text{O}_{18}$) 的红外辐射率最大, 其晶格参数的变化相应也最大; (3) 当 Si 偏离量 $x=0.5$ 时, 试样 ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_{4.5}\text{O}_{18}$) 的红外辐射率最大, 其晶格参数的变化也相应最大。因此, Mg、Al、Si 的偏离能够改变堇青石的晶体结构, 从而影响堇青石的红外辐射性能。史志铭等 (2000) 的研究也表明, 当组分偏离量适当时, 堇青石六元环中形成一定量的空位, 堇青石的固有对称程度降低, 相应增强了晶格极性振动的非简谐性, 从而能够提高堇青石的红外辐射率。

5 堇青石在介电材料、电子封装材料领域的研究进展

介电材料又称电介质, 是电的绝缘材料, 广泛应用于电力电子工业领域, 如用于制造各种类型的电路板、绝缘体、整流罩、电容器、滤波器、振荡器、移相器、混频器、微波谐振器以及微波基板等元器件 (Kosanovic *et al.*, 2005)。低介微波介质陶瓷材料可广泛应用于卫星通讯, 导弹遥控和 GPS 天线等 (朱建华等, 2006)。电子封装是安装集成电路内置芯片外用的管壳, 起着安放固定密封, 保护集成电路内置芯片, 增强环境适应能力的作用。电子封装

材料普遍采用陶瓷、玻璃和金属,要求材料需具备良好的导热性能、较低的介电常数、与 Si 匹配的热膨胀系数和低温共烧特性。堇青石具有较低的介电常数和良好的电绝缘性能,以堇青石为主晶相制备的雷达天线罩透波材料,具有低介电常数、高抗热冲击等优良特性,以堇青石为主晶相制备的微晶玻璃具有优异的介电性能、力学性能、电学性能和低温烧结特性,因此堇青石可作为介电材料和电子封装材料的原料来使用。

为了调整介电陶瓷的介电常数和热膨胀系数与高温合金相匹配,谢颖等(2007, 2010)以镁橄榄石($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)和堇青石为原料,制备出镁橄榄石-堇青石复相介电陶瓷。该复相陶瓷介电常数低、损耗低、热膨胀系数与金属相匹配、在高温下能有效工作,是一种性能良好的介质材料,可用于无线电设备中作为固定、安装、保护无线电元件以及作为载流导体的绝缘支撑。Djordjevic 等(2012)研究了机械活化及添加剂 Bi_2O_3 对堇青石陶瓷电学性能的影响。机械活化和添加剂的使用可以明显降低合成堇青石陶瓷的温度,当活化时间相同时,随着烧结温度的提高,材料的电容增大,电导率增加,电阻下降。但活化时间和烧结温度并没有对材料的介电损耗产生显著的影响。

为了进一步降低堇青石陶瓷的介电常数,改善其介电性能,支晓洁等(2009)研究了纳米 SiO_2 (OD = 30 nm) 对堇青石陶瓷烧结及介电性能的影响。纳米 SiO_2 的加入降低了烧结温度。当 w (纳米 SiO_2) = 30% 时,材料具有最大的体积密度 $1.77\text{g}/\text{cm}^3$ 和最大的弯曲强度 (68 ± 5) MPa,但同时也增大了材料的介电常数,介电常数由未添加纳米 SiO_2 时的 3.82 增加到 4.05。当加入量为 w (纳米 SiO_2) = 10% ~ 20% 时,试样的介电常数小于未添加纳米 SiO_2 的试样,分别为 3.67 和 3.72。

随着通信频率的利用区域扩展到毫米波,这就更需要降低材料的介电常数,用以降低电子信号转换的时间。为了研究满足毫米波应用的硅酸盐陶瓷的微波介电性能,Terada 等(2007)以 Al_2O_3 、 SiO_2 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 NiO 为原料,按设计组成 ($\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x$) $_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 配料,制备出 Ni 掺杂堇青石固溶体材料。当 $0 \leq x \leq 0.1$ 时,组成中无第二相,均为堇青石相;当 $x \geq 0.15$ 时,组成中形成第二相 NiAl_2O_4 ,并且随着 x 的增大,第二相显著增多。固溶体 ($\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x$) $_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) 的晶格常数随着 x 的增大而减小,这是由于 Ni^{2+} 的离子半径

小于 Mg^{2+} 的离子半径造成的。当 $x=0.1$ 时,固溶体具有最小的密度和最小的介电常数,材料密度最小时,气孔最多,因此气孔率增大降低了材料的介电常数。对比 $x=0$ 和 $x=0.1$ 两种材料的晶体结构看出(Terada *et al.*, 2007),当 $x=0.1$ 时,由 $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ 四面体构成的对称六边形环更接近于等边六角形,此时材料具有更佳的介电性能。

徐晓虹等(2010b)以氧化铝、苏州高岭土、滑石为原料,以 TiO_2 为晶核剂,制备出主晶相为 α -堇青石的微晶玻璃。尽管堇青石微晶玻璃是一种理想的电子封装材料,但其最大的缺点是热导率低(Chen and Liu, 2004),解决散热问题虽然可以通过改变电子器件的散热机构,但在高密度、大功率的电子封装中广泛使用还是受到了一定限制(Shaikh and Turvey, 1996; Delaney *et al.*, 1999)。 AlN 是一种具有极高导热性能的材料,热导率是 Al_2O_3 的 10 倍,介电常数比 Al_2O_3 低,热膨胀系数与 Si 匹配,具有优异的电绝缘性、抗热震性和耐侵蚀性,但其最大的缺点就是烧结温度太高,至少要达到 1600°C 以上(Xu *et al.*, 2001)。将堇青石微晶玻璃和 AlN 复合,既可解决单一材料导热差的问题,又可解决单一材料烧结温度过高的问题。Chen 和 Liu (2007) 和陈国华和刘心宇(2009)以自制堇青石玻璃粉末和 AlN 粉体为原料(两者物理性质见表 2),采用真空热压烧结法制备出堇青石玻璃- AlN 复合材料。试样的相组成为 α -堇青石、 μ -堇青石和 AlN 。随着 AlN 含量的增加,材料的相对密度下降,但当 AlN 含量为 50% (体积百分比) 时,材料的相对密度仍大于 97%。介电常数和介电损耗也随着 AlN 含量的增加而增大,虽然 AlN 含量增加导致相对密度下降,气孔率增大会降低材料的介电常数,但介电常数是由对数混合原则和气孔率增加两个因素所决定的,显然在本试验下,对数混合原则对介电常数的影响占主导地位。随着热压温度的升高, μ -堇青石逐渐转变为 α -堇青石,根据 Wu 和 Huang (2000) 的研究, α -堇青石比 μ -堇青石具有更小的介电常数和介电损耗,因此提高热压温度可以降低材料的介电常数和介电损耗。综上,堇青石玻璃- AlN 复合材料的介电常数和介电损耗与热压温度、 α -堇青石析出量以及 AlN 含量有关,在本试验条件下,当热压温度 $\leq 1000^\circ\text{C}$ 时,制备的堇青石玻璃- AlN 复合材料具有较低的介电常数 ($\epsilon = 5.6 \sim 6.5$) 和介电损耗 ($\tan\delta \leq 10^{-3}$)。当 AlN 含量为 50% (体积百分比) 时,复合材料的热导率为 $6.5\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。在 Chen 和 Liu (2007) 的研

究中,采用的是真空热压烧结法制备出热导率为 $6.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的堇青石玻璃-AlN 复合材料,但当采用无压烧结法制备堇青石玻璃-AlN 复合材料时,热导率则无法达到此数值。李宏等(2010)以 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系基础玻璃和 AlN 为原料,采用 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 、2 h 无压烧结制度,研究了原料组成对 MAS 微晶玻璃、AlN 复合材料热导率的影响。复合材料的热导率随着 AlN 含量的增加先增大后减小。当 w (堇青石玻璃) = 80%, w (AlN) = 20% 时,材料的热导率最大,约为 $1.75 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。对比表 2 中的数据可以看出,该复合材料最大的热导率也要小于单相堇青石玻璃的热导率 $2 \sim 3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。其原因是该复合材料的密度随着 AlN 含量的增加而减小,但 AlN 密度大于堇青石微晶玻璃的密度,理论上随着 AlN 含量的增加,复合材料的密度应该增大,但实际上复合材料的密度反而降低。由上述 Chen 等的研究中也发现,随着 AlN 含量的增加,材料的相对密度下降,这说明 AlN 的引入不利于材料的烧结,以及本试验是在无压烧结制度下进行的,这都导致了复合材料的致密度较低,材料内部存在着大量的气孔,根据 Ma 等(2000)的研究,气孔的存在会明显降低材料的热导率,且气孔越多,热导率降低的就越多。因此,AlN 的引入使复合材料难于烧结致密化,造成热导率偏离理论值,致使复合材料的实际热导率较低。

表 2 堇青石玻璃和 AlN 的物理性质(陈国华和刘心宇,2009)

Table 2 Physical properties of cordierite glass and AlN						
原料	密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	平均 粒度 (μm)	介电常数 (1MHz, 室温)	介电损耗 ($\times 10^{-3}$) (1MHz)	热导率 ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	热膨胀 系数 ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)
堇青石玻璃	2.5984	3.3	5.2	1~2	2~3	3~3.5
AlN	3.0000	2~3	8.8	0.5~1	>220	4.5

6 结语

堇青石属于硅酸盐矿物,具有热膨胀系数极低,热导率小,抗热震性能好,介电常数低,介电损耗小,化学稳定性好等一系列优良性能,已在结构陶瓷、耐火材料、多孔材料、红外材料、介电材料和电子封装材料领域有着重要的应用,预计今后堇青石在利用上的发展方向为:

(1)原位合成堇青石技术。目前堇青石在利用时,多为预先合成堇青石粉末后再添加使用,既消耗了能量,又浪费了时间。采用原位合成技术,将合成堇青石的原料直接添加使用,随着基体材料烧

结,伴随堇青石相的生成,达到节能省时的目的。

(2)抑制堇青石的分解。由于堇青石的生成温度与分解温度接近,故其合成温度范围较窄。如果能找到有效抑制堇青石分解的方法,将会提高堇青石的使用温度,其应用领域也会随之拓展。

(3)降低合成堇青石的成本。目前合成堇青石的原料大多采用天然原料,如滑石、高岭土、硅藻土、长石、红柱石和海泡石等,这些天然矿物原料虽有来源广、成本低,但也存在矿物原料不可再生,堇青石合成温度高,能耗大,产物纯度低等不足。因此,研究低成本、符合低碳循环经济理念的合成堇青石的方法将会成为一个发展方向。工业废料和农业废料作为工农业生产的废弃物,存储或掩埋时不但浪费了大量的人力、物力、财力,同时也占据了大量的存储空间,对环境造成了一定的污染。利用工业废料和农业废料合成堇青石,如菱镁矿风化石、铝型材厂工业废渣、高铝粉煤灰、煤矸石、废弃耐火材料以及稻壳等,不仅能够降低合成堇青石的成本,而且还能合成出性能优良的堇青石材料,同时还保护了环境,既具有经济价值,又具有社会价值。

参考文献 (References):

Acimović-Pavlović Zagorka, Andrić Ljubiša, Milošević Vladan, Milićević Sonja. 2011. Refractory coating based on cordierite for application in new evaporate pattern casting process. *Ceramics International*, 37 (1): 99-104

Akazawa T, Matsubara H, Takahashi J. 1993. Sintering and infrared radiation property of Mn^{2+} substituted cordierite solid solution. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 101(9): 991-995

Bejjaioui R, Benhammou A, Nibou L, Tanouti B, Bonnet J P, Yaacoubi A, Ammar A. 2010. Synthesis and characterization of cordierite ceramic from Moroccan stevensite and andalusite. *Applied Clay Science*, 49(3): 336-340

Benito J M, Turrillas X, Cuello G J, De Aza A H, De Aza S, Rodríguez M A. 2012. Cordierite synthesis. A time-resolved neutron diffraction study. *Journal of the European Ceramic Society*, 32: 371-379

Boccaccini D N, Leonelli C, Rivasì M R, Romagnoli M, Boccaccini A R. 2005. Microstructural investigations in cordierite-mullite refractories. *Ceramics International*, 31: 417-432

Camerucci M A, Urretavizcaya G, Cavalieri A L. 2003. Sintering of cordierite based materials. *Ceramic International*, 29: 159-168

Chen G H, Liu X Y. 2004. Fabrication, characterization and sintering of glass ceramics for low temperature co-fired ceramic substrates. *Journal of Materials Science-materials in Electronics*, 15(9): 595-600

Chen G H, Liu X Y. 2007. Influence of AlN addition on thermal and mechanical properties of cordierite-based glass/ceramic composites. *Journal of Materials Processing Technology*, 190: 77-80

- Chotard T., Soro J., Lemerrier H., Huger M., Gault C. 2008. High temperature characterisation of cordierite-mullite refractory by ultrasonic means. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(11): 2129–2135
- Costa Oliveira F A., Cruz Fernandes J. 2002. Mechanical and thermal behaviour of cordierite-zirconia composites. *Ceramic International*, 28: 79–91
- Das S., Mukhopadhyay A K., Datta S., Basu D. 2009. Prospects of microwave processing: an overview. *Bulletin of Materials Science*, 32(1): 1–13
- Delaney K., Barrett J., Barton J., Doyle R. 1999. Characterization and performance prediction for integral capacitors in low temperature co-fired ceramic technology. *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, 22(1): 68–77
- Djordjevic N G., Obradovic N., Filipovic S. 2012. Electrical properties of mechanochemically activated cordierite ceramics. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 51: 83–86
- Efremov Alexander M., Bruno Giovanni, Wheaton Bryan R. 2011. Texture coefficients for the simulation of cordierite thermal expansion: A comparison of different approaches. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(3): 281–290
- El-Buaishi Nozhat Moftah, Janković-Castvan Ivona, Jokić Bojan, Veljović Djordje, Janać ković Djordje, Petrovic Rada. 2012. Crystallization behavior and sintering of cordierite synthesized by an aqueous sol-gel route. *Ceramics International*, 38: 1835–1841
- El-Buaishi Nozhat Moftah, Veljovic Djordje, Jokić Bojan, Radovanovic Zeljko, Steins Ints, Janackovic Djordje, Petrovic Rada. 2013. Conventional and spark-plasma sintering of cordierite powders synthesized by sol-gel methods. *Ceramics International*, 39: 5845–5854
- El-Shobaky G A., El-Shobaky H G., Badawy A A., Fahmy Y M. 2011. Physicochemical, surface and catalytic properties of nanosized copper and manganese oxides supported on cordierite. *Applied Catalysis A: General*, 409–410: 234–238
- El-Shobaky G A., El-Shobaky H G., Badawy A A., Mohameda G M. 2012. Effect of Li_2O —Doping on physicochemical, surface and catalytic properties of nanosized $\text{CuO-Mn}_2\text{O}_3$ /cordierite system. *Materials Chemistry and Physics*, 136: 1143–1147
- Evans D L., Fischer G R., Geiger J E., Martin F W. 1980. Thermal expansions and chemical modifications of cordierite. *Journal of the American Ceramic Society*, 63(11): 629–634
- Francisco J T., Javier A. 2004. Phase evolution by thermal treatment of equimolar cobalt-magnesium cordierite glass powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 24: 681–691
- Fuji M., Shiroki Y L., Menchavez R., Takegami H., Takahashi M., Suzuki H., Izuhara S., Yokoyama T. 2007. Fabrication of cordierite filter by in-situ solidification for high temperature dust collection. *Powder Technology*, 172: 57–62
- Gökçe H., Agaogulları D., Öveçoglu M. L., Duman İ., Boyraz T. 2011. Characterization of microstructural and thermal properties of steatite/cordierite ceramics prepared by using natural raw materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 31: 2741–2747
- Gonzalez-Velasco J R., Gutierrez-Ortiz M A., Ferret R., Aranzabal A., Botas J A. 1999. Synthesis of cordierite monolithic honeycomb by solid state reaction of precursor oxides. *Journal of Materials Science*, 34(9): 1999–2002
- Goren R., Gocmez H., Ozgur C. 2006. Synthesis of cordierite powder from talc diatomite and alumina. *Ceramic International*, 32: 407–409
- Guo W., Lu H B., Feng C X. 2010. Influence of La_2O_3 on preparation and performance of porous cordierite from rice husk. *Journal of rare earths*, 28(4): 614–617
- Gupta T K. 1972. Strength degradation and crack propagation in thermally shocked Al_2O_3 . *Journal of the American Ceramic Society*, 55(5): 249–256
- He X D., Li Y B., Wang L D., Sun Y., Zhang S. 2009. High emissivity coatings for high temperature application: progress and prospect. *Thin Solid Films*, (3): 1–10
- Hipeding N E., Scian A N., Aglietti E F. 2004. Magnesia-ammonium phosphate-bonded cordierite refractory castables: Phase evolution on heating and mechanical properties. *Cement and Concrete Research*, 34(1): 157–164
- Hipeding N E., Scian A N., Aglietti E F. 2002. Magnesia-phosphate bond for cold-setting cordierite-based refractories. *Cement and Concrete Research*, 32(5): 675–682
- Ianos Robert, Lazău Ioan, Păcurariu Cornelia. 2009. Solution combustion synthesis of α -cordierite. *Journal of Alloys and Compounds*, 480(2): 702–705
- Khezarabadi M N., Arianpour F., Naghizadeh R., Nassiri A., Assadollahpour P., Mirhosseini S K. 2012. Effect of fine andalusite on the properties and microstructure of low-cement cordierite-mullite castables. *Refractories and Industrial Ceramics*, 53(4): 220–225
- Khezarabadi M N., Naghizadeh R., Assadollahpour P., Mirhosseini S H. 2007. An investigation on the properties and microstructure of mullite bonded cordierite ceramics. *Journal of Ceramic Processing Research*, 8: 431–434
- Kosanovic C., Stubicar N., Tomasic N. 2005. Synthesis of a forsterite powder by combined ball milling and thermal treatment. *Journal of Alloys and Compounds*, 389: 306–309
- Maarten Biesheuvel P., Verweij H. 1999. Design of ceramic membrane supports: Permeability, tensile strength and stress. *Journal of Membrane Science*, 156(1): 141–152
- Mackenzie K J D., Dougherty T., Barrel J. 2008. The electronic properties of complex oxides of bismuth with the mullite structure. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(2): 499–504
- Madhusoodana C D., Das R N., Kameshima Y., Yasumori A., Okada K. 2001. Preparation of ZSM-5 thin film on cordierite honeycomb by solid state in situ crystallization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 46(2): 249–255
- Ma J., Liao K., Hing P. 2000. Effect of Aluminum Nitride on the Properties of Cordierite. *Journal of Materials Science*, 35: 4137–4141
- Mandal S., Chakrabarti S., Das S K., Ghatak S. 2007. Synthesis of low expansion ceramics in Lithia-alumina-silica system with zirconia additive using the powder precursor in the form of hydroxyhydrogel. *Ceramics International*, 33(2): 123–132
- Marghussian V K., Balazadegan O U., Eftekhari-yekta B. 2009. Crystallization behaviour, microstructure and mechanical properties of cordierite-mullite glass ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 484(1): 902–906

- Menchi A M, Scian A N. 2005. Mechanism of cordierite formation obtained by the sol-gel technique. *Materials Letters*, 59(21): 2664–2667
- Milberg M E, Blair H D. 1977. Thermal expansion of cordierite. *Journal of the American Ceramic Society*, 60(7): 372–373
- Miyauchi Y, Kagomiya I, Ohishi Y, Ohsato H. 2009. The improvement of microwave dielectric properties on Al_2O_3 ceramics. *Ferroelectrics*, 387(1): 46–53
- Murali K P, Rajesh S, Jacob K, Prakash O, Kulkarni A R, Ratheesh R. 2010. Preparation and characterization of cordierite filled PTFE laminates for microwave substrate applications. *Journal of Materials Science*, 21(2): 192–198
- Naskar M K, Chatterjee M. 2004. A novel process for the synthesis of cordierite ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) powders from rice husk ash and other sources of silica and their comparative study. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(13): 3499–3508
- Neyertz C A, Miró E E, Querini C A. 2012. K/CeO₂ catalysts supported on cordierite monoliths; Diesel soot combustion study. *Chemical Engineering Journal*, 181–182: 93–102
- Obrovčić N, Đorđević N, Filipović S, Nikolić N, Kosanović D, Mitrić M, Marković S, Pavlović V. 2012. Influence of mechanochemical activation on the sintering of cordierite ceramics in the presence of Bi_2O_3 as a functional additive. *Powder Technology*, 218: 157–161
- Rao R. 1998. Negative thermal expansion compound and its composite materials. *Annual Review of Materials Science*, 19(59): 81–84
- Ribeiro M J, Blackburn S, Ferreira J M, Labrincha J A. 2006. Extrusion of alumina and cordierite-based tubes containing Al-rich anodising sludge. *Journal of the European Ceramic Society*, 26: 817–823
- Saha B P, Johnson Roy, Ganesh I. 2001. Thermal anisotropic in sintered cordierite monoliths. *Materials Chemistry and Physics*, (7): 140–155
- Sandoval M L, Talou M H, Souto P M de, Kiminami R H G A, Camerucci M A. 2011. Microwave sintering of cordierite precursor green bodies prepared by starch consolidation. *Ceramics International*, 37(4): 1237–1243
- Sandoval M L, Talou M H, Tomba Martinez A G, Camerucci M A. 2010. Mechanical testing of cordierite porous ceramics using high temperature diametral compression. *Journal of Materials Science*, 45(18): 5109–5117
- Shaikh A, Turvey S. 1996. Low temperature co-fired ceramic (LTCC) systems for electronic packages. the Second International Symposium on Electronic Packaging Technology. Shanghai: The Commercial Press Shanghai Plant
- Sharma S, Hegde M S, Das R N, Pandey M. 2008. Hydrocarbon oxidation and three-way catalytic activity on a single step directly coated cordierite monolith high catalytic activity of $\text{Ce}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{O}_{2-8}$. *Applied Catalysis A-general*, 337(2): 130–137
- Soghrati E, Kazemeini M, Rashidi A M, Jozani K J. 2012. Preparation and characterization of Co—Mo catalyst supported on CNT coated cordierite monoliths utilized for naphta HDS process. *Procedia Engineering*, 42: 1484–1492
- Sugiura K, Kuroda Y. 1955. Thermal expansion of synthetic cordierite. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 63: 579–582
- Sun H, Quan X, Chen Sh, Zhao H M, Zhao Y Z. 2007. Preparation of well-adhered $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ washcoat on metallic wire mesh monoliths by electrophoretic deposition. *Applied Surface Science*, 253(6): 3303–3310
- Takushima H, Matsuhei K, Nishimura Y. 1982. High efficiency infrared radiant using transitional element oxide. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 90(7): 373–379
- Terada M, Kawamura K, Kagomiya I, Kakimoto K, Ohsato H. 2007. Effect of Ni substitution on the microwave dielectric properties of cordierite. *Journal of the European Ceramic Society*, 27: 3045–3048
- Vepa V S S Sundar Sai, Umarji A M. 1993. Effect of substitution of Ca on thermal expansion of cordierite ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$). *Journal of the American Ceramic Society*, 76(7): 1873–1876
- Wang S M, Kuang F H. 2010. Sol-gel preparation and infrared radiation property of boron-substituted cordierite glass-ceramics. *Journal of Materials Science and Technology*, 26: 445–448
- Wang S M, Kuang F H, Yan Q Z, Ge C C, Qi L H. 2011. Crystallization and infrared radiation properties of iron ion doped cordierite glass-ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 509: 2819–2823
- Wu J M, Huang H L. 2000. Effect of crystallization on microwave dielectric properties of stoichiometric cordierite glasses containing B_2O_3 and P_2O_5 . *Journal of Materials Research*, 15(1): 222–227
- Xu X H, Jiao G H, Wu J F, Leng G H, Fang B Z, Zhao F. 2011. Effect of nano-ZrO₂ on microstructure and thermal shock behaviour of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ composite ceramics used in solar thermal power. *Journal of Wuhan University of Technology: Mater Sci Ed*, 26(2): 284–288
- Xu X H, Ma X H, Wu J F, Chen L, Xu T, Zhang M Q. 2013. In-situ preparation and thermal shock resistance of mullite-cordierite heat tube material for solar thermal power. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science*, 28(3): 407–412
- Xu Y, Chung D L, Mroz C. 2001. Thermally conducting aluminum nitride polymer-matrix composites. *Composites-Part A: Applied Science and Manufacturing*, 32(12): 1749–1757
- Yamuna A, Honda S, Sumita K, Yanagihara M, Hashimoto S, Awaji H. 2005. Synthesis, sintering and thermal shock resistance estimation of porous cordierite by IR heating technique. *Microporous and Mesoporous Materials*, 85(1): 169–175
- Yamuna A, Johnson R, Mahajan Y R, Lalithambika M. 2004. Kaolin-based cordierite for pollution control. *Journal of the European Ceramic Society*, 24: 65–73
- Yao Y Y, Ochiai T, Ishiguro H, Nakano R, Kubota Y. 2011. Antibacterial performance of a novel photocatalytic-coated cordierite foam for use in air cleaners. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106: 592–599
- Zhang W, Dai W Y, Nobuaki C. 2011. Research on application of different particle sizes of cordierite on castable refractory. *Engineering Sciences*, 10(1): 72–75
- Zhang W, Dai W Y, Nobuaki C. 2012. Research on thermal shock resistance of mullite-bauxite-silicon carbide castable refractory. *Chinese Journal of Geochemistry*, 31(2): 204–208
- Zhou L Z, Wang T, Nguyenc Q T, Li J, Long Y C, Ping Z H. 2005. Cordierite-supported ZSM-5 membrane: Preparation and pervaporation properties in the dehydration of water-alcohol mixture. *Separation and*

- Purification Technology, 44(3): 266-270
- Zhu S M, Ding S Q, Xi H A, Li Q, Wang R D. 2007. Preparation and characterization of SiC/cordierite composite porous ceramics. *Ceramics International*, 33: 115-118
- 白佳海. 2008. 堇青石蜂窝陶瓷的低温烧成试验. *耐火材料*, 42(6): 458-461
- 白佳海. 2004. 堇青石蜂窝陶瓷的研究. 南京: 南京工业大学
- 白佳海. 2006. 碳化硅-堇青石多孔陶瓷的制备及其性能. *耐火材料*, 40(4): 291-293
- 白建光, 赵敬忠. 2008. 莫来石含量对堇青石-莫来石复相陶瓷性能的影响. *耐火材料*, 42(5): 365-367
- 常立亚, 何凯, 王婧, 黄伟, 李哲. 2011. Fe-Mo/ZSM-5 蜂窝催化剂上 NO_x 的催化还原性能. *煤炭转化*, 34(1): 62-64, 77
- 陈国华, 刘心宇. 2009. AlN-堇青石玻璃复合材料的介电性能. *材料科学与工艺*, 17(2): 221-224
- 陈津, 赵晶, 冯秀梅, 刘金营, 林原生. 2006. 微波冶金耐火材料研究. *工业加热*, 35(3): 56-60
- 陈冀渝. 2007. 高耐用寿命堇青石窑具的研制. *江苏陶瓷*, 40(1): 33-35
- 程曦. 2012. 堇青石-氧化铝换热陶瓷组成、结构和热学性能的研究. 武汉: 武汉理工大学
- 董国君, 常雪, 王桂香, 周超强. 2009. CuO/SiO₂-Al₂O₃/堇青石催化剂选择性还原 NO_x 性能研究. *应用化工*, 38(5): 655-658
- 董亮, 季生福, 吴平易, 魏妮, 郭亚男, 刘辉, 朱吉钦, 李成岳. 2009. Ni₂P/SiO₂/堇青石整体式催化剂的制备及加氢脱硫性能. *无机化学学报*, 25(9): 1651-1656
- 范泳, 陶贵华, 田江涛, 谢杰华. 2006. 水泥窑固体废弃物处理对耐火材料的影响及对策. *中国水泥*, (11): 53-58
- 方斌祥, 朱伯铨, 王志强. 2009. 高强度堇青石-莫来石棚板的研制. *耐火材料*, 43(1): 51-53
- 郭伟, 陆洪彬, 冯春霞, 余海涛. 2010. Nd₂O₃ 对稻壳合成多孔堇青石陶瓷的影响. *人工晶体学报*, 39(4): 1025-1029
- 郭伟, 陆洪彬, 冯春霞, 余海涛. 2011. 以稻壳为硅源和成孔剂合成多孔堇青石陶瓷的研究. *硅酸盐通报*, 30(2): 431-434
- 郭亚男, 曾鹏晖, 季生福, 魏妮, 刘辉, 李成岳. 2010. Mo 助剂含量对 Mo-Ni₂P/SBA-15/堇青石整体式催化剂加氢脱硫性能的影响. *催化学报*, 31(3): 329-334
- 韩春华, 谢峻林. 2004. 预分解系统结皮堵塞的研究进展. *新世纪水泥导报*, (1): 13-15
- 韩火年, 洪昱斌, 丁马太, 何旭敏, 蓝伟光. 2011. 粗细粉混用法制备堇青石膜支撑体. *功能材料*, 42(2): 276-278
- 韩亚苓, 张巍, 潘斌斌, 孙泰礼. 2007b. Al₂O₃/堇青石陶瓷的制备和抗热震性能研究. *沈阳工业大学学报*, 29(4): 380-384, 391
- 韩亚苓, 张巍, 于祥鹤, 孙泰礼. 2007a. 氧化铝-钛酸铝-莫来石复相陶瓷抗热震性研究. *沈阳工业大学学报*, 29(5): 501-506
- 韩亚苓, 张巍, 于祥鹤. 2008. 氧化铝-钛酸铝复相陶瓷的抗热震性能. *沈阳工业大学学报*, 30(6): 647-652
- 胡傲, 曾汉民. 2004. 纳米 ZrO₂: 一种很有前途的远红外辐射材料. *材料导报*, 18(2): 124-127
- 胡文康, 贾碧. 2004. 堇青石红外辐射导电陶瓷的制备研究. *重庆工业高等专科学校学报*, 19(4): 16-17, 20
- 黄海凤, 周小燕, 卢哈锋, 俞河, 陈银飞. 2011. 原位沉淀技术制备整体型 Mn/Ti-Si/堇青石选择性催化还原催化剂. *中国电机工程学报*, 31(17): 50-54
- 黄云华, 杨劲, 祝琳华. 2010. 蜂窝堇青石陶瓷负载的 CaZr₄P₆O₂₄ 涂层的制备及表征. *硅酸盐学报*, 38(2): 221-226
- 何天雄. 2012. 我国陶瓷工业用耐火材料现状与发展. *耐火材料*, 46(2): 151-153
- 侯来广, 刘艳春, 任雪潭, 曾令可. 2013. 低温排蜡工艺制备堇青石多孔陶瓷的研究. *佛山陶瓷*, (2): 9-11
- 胡仲寅, 夏继余, 王正深. 2000. 适合健织物等用的常温发射率红外陶瓷粉的研究. *能源技术*, (3): 186-187
- 焦永峰, 狄义达, 陆婵娟. 2008. 堇青石基红外陶瓷的研究现状. *硅酸盐通报*, 27(4): 782-785, 807
- 李钊, 张梅, 王习东. 2007. 微波在冶金过程中应用的现状与前景. *过程工程学报*, 7(1): 186-193
- 李洪敬, 姜长明, 张卫国, 汤欣, 黄辽江. 2001. 远红外陶瓷对家兔实验性骨折愈合的影响. *中华理疗杂志*, 24(5): 274-276
- 李宏, 戚杰, 于长军, 彭志钢. 2010. 组成对 AlN/MAS 微晶玻璃材料热导率的影响. *武汉理工大学学报*, 32(22): 25-27, 35
- 李红涛, 刘建学. 2005. 远红外辐射陶瓷研究的现状及进展. *陶瓷*, (4): 49-51
- 李勇华. 2012. 低辐射高吸收太阳能高温陶瓷涂层材料的研究. 武汉: 武汉理工大学
- 李月明, 黄丹, 廖润华, 王竹梅, 张玉平. 2008. 透锂长石-堇青石复相低膨胀陶瓷材料的研究. *中国陶瓷*, 44(4): 9-11, 17
- 林星泵, 吴任平, 于岩, 曾昭望. 2012. 堇青石质多孔陶瓷的制备及性能研究. *中国陶瓷*, 48(2): 49-52
- 刘加善, 谢进新, 杨勇. 2007. 铁水预处理 KR 搅拌头用浇注料的研制. *山东冶金*, 29(增): 85-86
- 刘仁龙, 吕汉清, 李国云, 郭旭宏, 谢银银, 杜军. 2011. 负载型 V₂O₅-WO₃/TiO₂/堇青石脱硝催化剂的研制及性能. *武汉理工大学学报*, 33(7): 20-23
- 刘淑焕, 薛文东, 孙加林, 谢杰华, 郑华. 2007. 循环流化床锅炉用耐磨浇注料的研制. *耐火材料*, 41(1): 56-58
- 刘晓芳, 孙华君, 徐庆. 2003. ZnO 对堇青石体系的结构与红外辐射性能的影响. *山东理工大学学报: 自然科学版*, 17(1): 28-32
- 刘晓芳, 徐庆, 陈文, 张枫, 孙华君. 2005. Ti⁴⁺ 固溶堇青石的制备、结构和红外辐射性能的研究. *功能材料*, 36(3): 383-386
- 刘致强, 唐磊, 常丽萍, 王建成, 鲍卫仁. 2011. Cu-SAPO-34/堇青石的原位制备及其催化丙烷还原柴油机尾气中 NO_x. *催化学报*, 32(4): 546-554
- 吕戌生, 马林, 薛娜. 2008. 堇青石-莫来石复相陶瓷的制备与性能. *中国陶瓷*, 44(12): 59-60
- 马林, 吕戌生, 薛娜, 刘民生. 2008. 堇青石-莫来石复相陶瓷制备. *西安建筑科技大学学报: 自然科学版*, 40(6): 756-758
- 马雄华. 2013. 太阳能热发电莫来石-堇青石复合陶瓷管道材料的制备及性能研究. 武汉: 武汉理工大学
- 孟彬, 彭金辉, 刘永鹤, 郭胜惠. 2011. 微波冶金用堇青石莫来石耐火材料制备及性能. *材料科学与工艺*, 19(3): 32-36
- 彭同江, 焦永峰, 刘海峰, 马国华. 2009. ZnO 掺杂堇青石基红外陶瓷粉体的研制与表征. *分析测试学报*, 28(6): 733-737
- 饶瑞, 孙国才. 1998. Fe₂O₃-堇青石系红外辐射陶瓷的结构与性能研究. *中国陶瓷*, 34(6): 1-3, 17
- 饶瑞, 孙国才, 崔万秋. 1999. Fe₂O₃-堇青石系红外辐射陶瓷的结构、性能及应用. *材料导报*, 13(1): 65-66, 34
- 韶晖, 姚建峰, 张利雄. 2010. 气相转移法在堇青石蜂窝陶瓷上负载 MnAPO-5 分子筛. *石油化工*, 39(9): 966-970

- 史志铭, 梁开明, 顾守仁. 2000. 元素掺杂对堇青石晶体结构及热膨胀系数的作用. 现代技术陶瓷, (2): 18-23
- 税安泽, 蔡洪兵, 张全胜, 陈培鑫, 徐莹鑫, 许林峰. 2010. 高发射率红外辐射涂料的制备与性能研究. 人工晶体学报, 39(4): 1008-1013
- 苏军划, 刘振宇, 黄张根, 赵有华, 张先龙. 2008. 蜂窝状堇青石基 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂烟气脱硝性能. 石油化工, 37(5): 512-517
- 田久英, 卢菊生, 吴宏. 2010. 添加剂聚乙二醇对堇青石蜂窝陶瓷载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层性能的影响. 高效化学工程学报, 24(1): 167-170
- 王树明, 燕青芝, 葛昌纯, 齐龙浩. 2011. Zn^{2+} 固溶 α -堇青石玻璃陶瓷晶化及红外辐射性能. 稀有金属材料与工程, 40(s1): 315-317
- 王晓琦, 周坤, 褚晓东, 唐国翌. 2012. 堇青石-氧化锆红外辐射复合粉体的制备. 中国粉体技术, 18(4): 1-5
- 汪潇, 杨留栓, 刘伟冉, 任刚伟. 2009. 堇青石陶瓷的研究现状. 耐火材料, 43(4): 297-299
- 魏云峰. 2008. CSP 炉辊耐火浇注料的研制及应用. 连铸, (4): 39-41
- 吴建锋, 冷光辉, 徐晓虹, 方斌正, 张亚祥, 李坤. 2012. 原位生成堇青石结合红柱石太阳能热发电储热陶瓷的抗热震性能. 硅酸盐学报, 40(7): 962-969
- 谢颖, 陈坤怀. 2010. 镁橄榄石/堇青石复相陶瓷性能的研究. 中国陶瓷工业, 17(3): 21-23
- 谢颖, 刘敏, 周洪庆, 胡晓侠, 宋昊. 2007. 添加剂对镁橄榄石—堇青石复相陶瓷性能的影响. 中国陶瓷工业, 14(1): 1-4
- 徐庆, 陈文, 郑锦霞, 袁润章. 2000. 过渡金属氧化物体系红外辐射陶瓷的研制. 陶瓷学报, 21(1): 18-22
- 徐晓虹, 焦国豪, 吴建锋, 饶郑刚, 徐瑜, 赵芳. 2010a. 注凝成型工艺制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(3\text{Y})\text{-SiC}$ 复相陶瓷及其性能. 硅酸盐学报, 31(10): 1053-1058
- 徐晓虹, 刘强, 吴建锋, 叶芬, 成昊, 汪珂. 2010b. Mg-Al-Si 堇青石微晶玻璃及其微观结构. 武汉理工大学学报, 32(13): 1-5
- 徐晓虹, 马雄华, 吴建锋, 张亚祥, 劳新斌, 张锋意. 2012. 太阳能热发电用堇青石—莫来石复相陶瓷的制备及抗热震性. 武汉理工大学学报, 34(1): 1-6
- 闫国进. 2008. 堇青石红外辐射复相陶瓷的结构与性能研究. 红外技术, 30(1): 51-53
- 杨圣玮. 2013. 抗结皮复合镁铝尖晶石浇注料的研究. 北京: 中国建筑材料科学研究总院
- 于龙泉, 王杰曾, 汪澜, 考宏涛, 杨圣玮. 2012. 堇青石对镁铝尖晶石质耐火材料抗热震性能的影响. 硅酸盐通报, 31(4): 935-938
- 袁红涛, 陆平, 梅东海. 2010. 密集烤烟房用氧化铝—堇青石换热陶瓷材料的制备. 佛山陶瓷, 20(12): 30-33
- 袁红涛, 陆平, 梅东海. 2011. 烧成温度对氧化铝—堇青石导热陶瓷性能的影响. 建材世界, 32(1): 1-3
- 张磊, 董应超, 杨家奎, 刘杏芹, 孟广耀. 2009. 堇青石和氧化铝支撑体的耐腐蚀研究. 膜科学与技术, 29(2): 22-27
- 张巍. 2008. 抗热震陶瓷制备技术及应用研究. 沈阳: 沈阳工业大学
- 张巍, 韩亚苓, 吴嘉希, 吴旭. 2008a. 氧化铝—锂霞石复合陶瓷在钢水中抗热震性研究. 硅酸盐通报, 27(2): 242-246, 253
- 张巍, 韩亚苓. 2008b. 氧化铝基陶瓷抗热震性的研究进展. 陶瓷学报, 29(2): 193-198
- 张巍, 韩亚苓, 潘斌斌. 2008c. 堇青石的合成工艺研究及结构特征. 陶瓷学报, 29(1): 19-23
- 张巍, 韩亚苓. 2008d. 氧化铝—堇青石复合陶瓷抗热震性研究. 现代技术陶瓷, (3): 12-15
- 张巍, 戴文勇, 千代田修明. 2009a. 不同粒度碳化硅对莫来石基浇注料性能的影响. 现代技术陶瓷, (3): 10-13
- 张巍, 戴文勇, 千代田修明. 2009b. 堇青石对莫来石—铝矾土浇注料性能的影响. 硅酸盐通报, 28(6): 1286-1290
- 张巍, 千代田修明, 戴文勇, 孙杰. 2009c. 热处理温度对莫来石—铝矾土浇注料性能的影响. 陶瓷, (11): 29-31, 59
- 张巍, 戴文勇, 千代田修明. 2010a. 碳化硅对莫来石—铝矾土浇注料力学性能的影响. 热处理技术与装备, 31(1): 32-35
- 张巍, 千代田修明, 戴文勇. 2010b. 热处理温度对莫来石—铝矾土—氮化硅复合材料性能的影响. 世界钢铁, 10(3): 60-63
- 张巍, 戴文勇. 2010c. 氮化硅—莫来石复相材料的制备. 中国陶瓷, 46(6): 46-49
- 张巍, 戴文勇, 孟千. 2011a. 不同粒度红柱石对矾土基喷涂料性能的影响. 陶瓷学报, 32(2): 243-248
- 张巍, 孙杰, 戴文勇. 2011b. 红柱石加入量对焦宝石基浇注料性能的影响. 矿冶工程, 31(4): 18-20, 24
- 张巍. 2012a. 红柱石材料的研究及应用进展. 中国陶瓷, 48(6): 1-5, 8
- 张巍. 2012b. 不定形耐火材料之浇注料的研究进展. 材料导报: 综述篇, 26(8): 93-97, 101
- 张巍. 2012c. 不定形耐火材料之可塑料的研究进展. 硅酸盐通报, 31(2): 316-321
- 张巍. 2012d. 耐火喷涂料的研究进展. 耐火材料, 46(4): 303-308
- 张昭良, 张业新, 王守德, 于鹏飞, 王士龙. 2006. 堇青石陶瓷蜂窝载体的微观结构分析. 耐火材料, 40(4): 300-302
- 张霞, 焦宝祥, 李军. 2012. 组分偏离对堇青石结构及红外辐射性能的影响. 硅酸盐学报, 40(3): 357-361
- 张霞, 焦宝祥, 王威. 2010. Tm^{3+} 掺杂堇青石的制备和红外辐射性能的研究. 人工晶体学报, 39(5): 1329-1331
- 赵洪彬, 李国林, 米淑云. 2006. 远红外辐射涂料节能原理与应用. 应用能源技术, (7): 46-48
- 赵月明, 郭从盛, 谭宏斌. 2011. 堇青石陶瓷的应用与制备进展. 中国陶瓷, 47(10): 7-9
- 支晓洁, 彭金辉, 郭胜惠, 孟彬, 陈菓, 李军, 吴小方. 2009. 添加纳米 SiO_2 对 Mg-Al-Si-O 系陶瓷烧结及介电性能的影响. 陶瓷学报, 30(4): 419-422
- 周立忠, 汪长安, 刘伟渊, 黄勇. 2009. TiO_2 对堇青石多孔陶瓷微观结构和性能的影响. 稀有金属材料与工程, 38(s2): 366-368
- 朱建华, 吕文中, 梁飞, 汪小红, 张景. 2006. 新型低介微波介质陶瓷的结构及性能. 电子元件与材料, 25(3): 9-11
- 朱教群, 李圆圆, 周卫兵, 林宁. 2009. 太阳能热发电储热材料研究进展. 太阳能, (6): 29-32
- 祝杰, 刘艳春, 曾令可, 王慧, 程小苏, 王兆春, 刘平安. 2010. 多孔堇青石蜂窝陶瓷负载 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 性能的研究. 中国陶瓷, 46(4): 34-37