第 49 卷第 12 期
2021 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 12
December，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210290

组成对堇青石微晶玻璃析晶和性能的影响

赵彦钊[1]，杨崔月[1]，贺云鹏[1]，胡智敏[2]，呼 浩[1]，殷海荣[1]

(1. 陕西科技大学材料科学与工程学院，西安 710021；2. 大禾陶瓷原料有限公司，四川 威远 642450)

摘 要：根据 $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ 三元系统相图，利用三角型规则设计出 22 种组成，并用熔融烧结法合成堇青石。采用差热分析、X 射线衍射分析及扫描电子显微镜研究了堇青石微晶玻璃的析晶和晶相转变过程，并对其显气孔率以及热膨胀性能进行测试。结果表明：随着组成变化，差热曲线出现 2 种类型的晶化放热峰。在理论组成附近，为双晶化放热峰，析出 $MgAl_2Si_3O_{10}$ 和α-堇青石晶相，且理论组成下的堇青石热膨胀系数最低，为 1.27×10^{-6}/℃；而当组成中 MgO 的含量增加到 16.6%以上时，晶化放热峰为单峰，单峰下析出α-堇青石晶相，此时堇青石样品显气孔率显著降低，最低为 0.32%。

关键词：堇青石；微晶玻璃；组成；晶相转变
中图分类号：TQ171.73　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)12–2710–07
网络出版时间：2021–11–09

Effects of Composition on Crystallization and Properties of Cordierite Glass–Ceramics

ZHAO Yanzhao[1], *YANG Cuiyue*[1], *HE Yunpeng*[1], *HU Zhiming*[2], *HU Hao*[1], *YIN Hairong*
(1. School of Materials Science & Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi′an, 710021, China;
2. Dahe Ceramic Materials Co., Ltd., Weiyuan 642450, Sichuan, China)

Abstract: According to $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ ternary system phase diagram, 22 kinds of compositions were designed by using triangular rule, and cordierite was synthesized by melting sintering method. The crystal evolution and phase transition of cordierite glass–ceramics was studied by means of differential thermal analysis, X-ray diffraction and scanning electron microscope. The apparent porosity and thermal expansion properties were tested. The results show that there are two kinds of exothermic peaks in the differential thermal curve with the change of composition. Near the theoretical composition, a double crystallization exothermic peak occurs, and $MgAl_2Si_3O_{10}$ and α-cordierite crystal phase is precipitated. The thermal expansion coefficient of cordierite under the theoretical composition is the lowest, which is 1.27×10^{-6}/℃. However, when the MgO content in the composition increases to more than 16.6%, the exothermic peak of crystallization is unimodal, and only α-cordierite crystal phase is precipitated under the single peak. At this time, the apparent porosity of cordierite sample is on the decrease significantly, with a minimum value of 0.32%.

Keywords: cordierite; glass–ceramics; composition; crystal phase transition

在 $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ 三元系统相图中，以堇青石为主晶相的微晶玻璃的组成范围为 SiO_2:49.0%~68.0%，Al_2O_3:17.5%~34.5%，MgO:9.5%~25.5%(质量分数)[1]。堇青石有很多优良的性能，如机械强度高、介电常数和介电损耗低、热膨胀系数低、化学稳定性好、抗热震性能好，常被应用于催化剂载体、电子器件、过滤器等领域[2–3]。

目前，对堇青石材料的研究中多是通过添加不同的氧化物，如 TiO_2、B_2O_3、CeO_2 等[4–7]或采用不同的成型方式[8–9]来探究对堇青石析晶、微观结构以及性能的影响，而 $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ 系统中堇青石微晶玻璃的性能主要是由最原始的组成决定，因此开展组成对 $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ 系统析晶和性能影响的研究十分必要[10–11]。

在设计材料的组成时，通常为提高性能而使材料组成偏 MgO、Al_2O_3 或偏 SiO_2，但是目前的相关文献大都是通过研究单一组成或 2 组分含量之比来研究组成对 $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ 系统析晶和性能的影

收稿日期：2021–04–19。　修订日期：2021–07–01。
基金项目：国家自然科学基金重点项目(51472151)。
第一作者：赵彦钊(1964—)，男，博士，教授。

Received date: 2021–04–19.　**Revised date:** 2021–07–01.
First author: ZHAO Yanzhao(1964–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: zhaoy@sust.edu.cn

响[11, 12–16]。如 Li 等发现通过降低 Al_2O_3 的摩尔比可以制备出致密堇青石陶瓷[17]；罗薇等研究了 SiO_2/MgO 摩尔比对 $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ 微晶玻璃析晶和晶相转变的影响，发现随着 SiO_2/MgO 摩尔比的增加，中间相 $Mg_{0.6}Al_{1.2}Si_{1.8}O_6$ 析晶峰对应温度先减小后增大，且堇青石相析晶难度不断增大[18]；张礼华等研究了原料组成对利用碳铬渣制备多孔堇青石陶瓷性能的影响，发现与理论组成相比，偏铝组成可以提升样品显气孔率，偏硅、偏镁组成样品的显气孔率降低[19]。而关于 MgO、Al_2O_3 和 SiO_2 3 种组分对堇青石析晶和性能的影响研究较少。Xu 等虽然通过制备非化学剂量组分的堇青石微晶玻璃对 MgO/SiO_2 比和 Al_2O_3 含量对微晶玻璃结晶行为、微观结构和热膨胀系数的影响进行研究，发现 Al_2O_3 含量的降低比 MgO/SiO_2 含量的增加对熔融温度和液体黏度的降低影响更大，MgO/SiO_2 比值的降低和 Al_2O_3 含量的降低导致了相分离，形成了相互连通的结构，并在富 Al_2O_3 中形成堇青石结晶相，但由于仅设定了 5 个组成，样品点个数过于单薄[11]。

为研究 MgO、Al_2O_3 和 SiO_2 3 种组分对堇青石析晶和性能的影响，并保证玻璃在较低温度熔制，基质玻璃的组成选择在相图的最低共熔点附近。根据 $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ 三元相图上的玻璃形成区、平衡共熔温度、析出的晶相种类以及预期析出的主晶相确定玻璃组成，利用三角型规则[20]在堇青石理论组成附近设计出 22 种组成。用熔融烧结法合成堇青石，并对所制备的样品性能进行表征测试，以探究组成对堇青石微晶玻璃析晶和性能的影响，从而为进一步优化堇青石微晶玻璃的性能提供理论依据。在测试过程中主要通过堇青石基质玻璃 DSC、XRD 及 SEM 测试结果对堇青石晶型转化过程进行判断，除此之外，堇青石基质玻璃的差热曲线还可以为热处理制度的设定提供参考。$MgO–Al_2O_3–SiO_2$ 三元系统相图如图 1 所示。

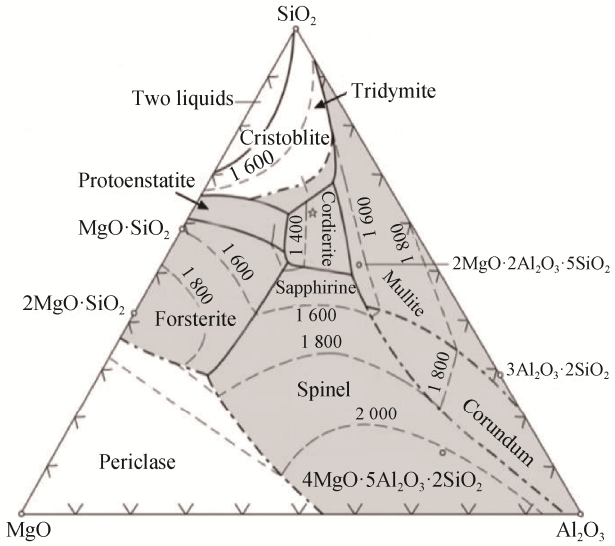


图 1　$MgO–Al_2O_3–SiO_2$ 系统相图[9]

Fig. 1　Phase diagram of $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ system[9]

1　实验

1.1　原料

工业氧化铝、石英、氧化镁，原料的组成如表 1 所示。熔融烧结法制备微晶玻璃的过程中基质玻璃容易在分界面上核化，因此不需要再添加晶核剂[10]。

表 1　原料及其组成

Table 1　Experiment materials and their composition

w/%

Materials	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	H_2O
Alumina		98.07		0.046	
Quartz			99.53	0.050	4.90
Magnesia	≥98.5				

w is mass fraction.

1.2　样品制备

表 2 为基质玻璃组成，各组成在 $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ 系相图中对应位置如图 2 所示。

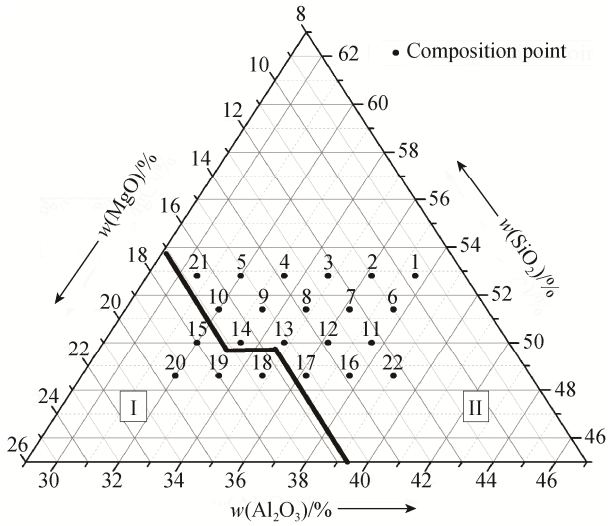


图 2　堇青石的组成点

Fig. 2　Composition of cordierite

按表 2 进行配料并混合均匀，将配合料于 1 500 ℃保温 4 h 后水淬得到堇青石玻璃熔块。将堇青石玻璃熔块按照料、球、水质量比为 1:2:1 的比例球磨 15 min，干燥过 100 目筛(筛孔尺寸为 150 μm)

表 2 基质玻璃的组成

Table 2 Composition of matrix glass *w*/%

Sample No.	SiO_2	MgO	Al_2O_3
A_1	52.8	9.6	37.6
A_2	52.8	11.0	36.2
A_3	52.8	12.4	34.8
A_4	52.8	13.8	33.4
A_5	52.8	15.2	32.0
A_6	51.4	11.0	37.6
A_7	51.4	12.4	36.2
A_8	51.4	13.8	34.8
A_9	51.4	15.2	33.4
A_{10}	51.4	16.6	32.0
A_{11}	50.0	12.4	37.6
A_{12}	50.0	13.8	36.2
A_{13}	50.0	15.2	34.8
A_{14}	50.0	16.6	33.4
A_{15}	50.0	18.0	32.0
A_{16}	48.6	13.8	37.6
A_{17}	48.6	15.2	36.2
A_{18}	48.6	16.6	34.8
A_{19}	48.6	18.0	33.4
A_{20}	48.6	19.4	32.0
A_{21}	52.8	16.6	30.6
A_{22}	48.6	12.4	39.0

得到堇青石玻璃粉。然后称取一定量的玻璃粉加入 4% PVA(质量分数为 7%)溶液、3% H_2O，均匀混合后装入样品袋陈腐 24 h 后过 20 目筛(筛孔尺寸为 850 μm)获得经过造粒的粉料。再通过模压成型，成型压强 30 MPa，保压 10 s，样品的尺寸为 56.30 mm×11.30 mm×8.10 mm，按照设定的热处理制度处理后制得堇青石样品。

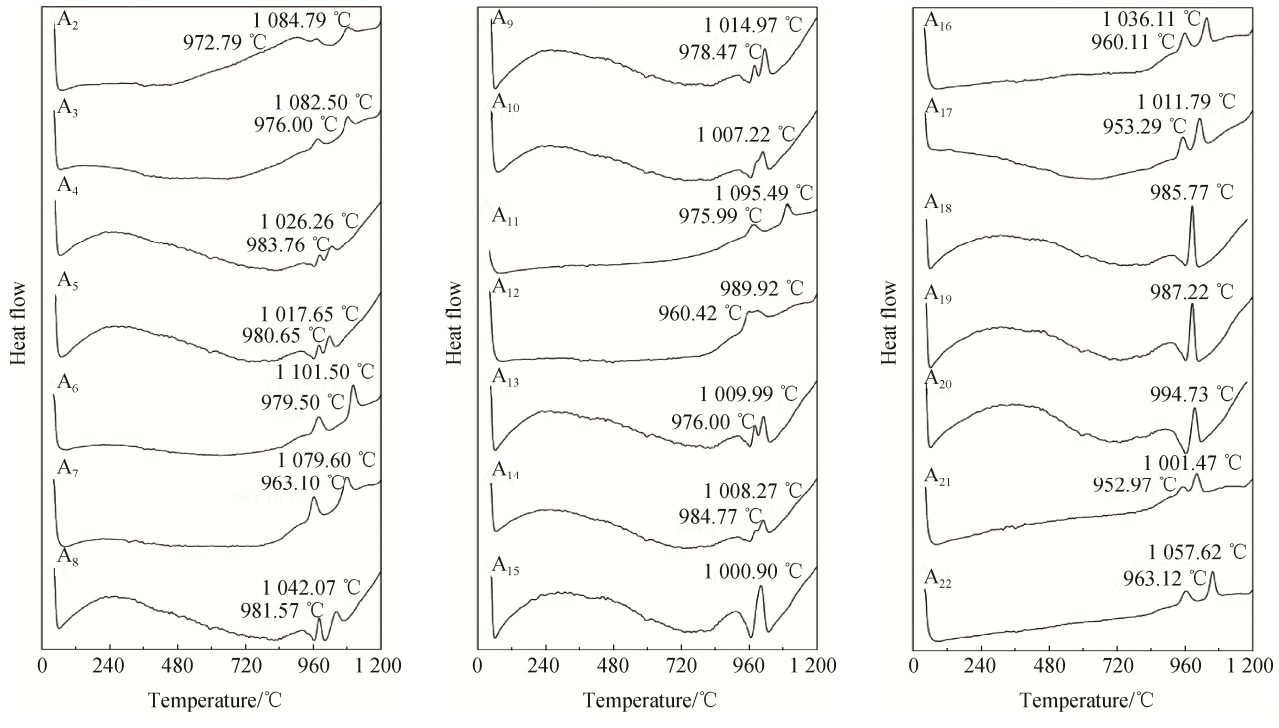
1.3 样品表征

用德国 NETZSCH 生产的 STA409PC 型综合热分析仪进行差热分析，样品均为过 250 目筛(筛孔尺寸为 58 μm)的玻璃粉，参考物为 α-Al_2O_3，升温速率为 10 K/min。用日本理学 D/max2200 型 X 射线衍射仪测试样品的物相组成，测量条件：Cu 靶 K_α 线，管电压 40 kV，管电流 35 mA，扫描的角度范围为 10°~70°。用美国 FEI 环境扫描电子显微镜观察样品的微观形貌，热处理后的样品需在体积分数为 10% 的 HF 中浸泡腐蚀 1 min，经超声波清洗烘干后表面喷金。用 QL–120S 多功能固体/液体密度测试仪并依据 Archimedes 排水法进行显气孔率测试。用 ZRPY–1000 型热膨胀仪测试样品的热膨胀性能，测定温度范围为 50~800 ℃，升温速率 5 ℃/min。

2 结果与讨论

2.1 差热分析

图 3 为 21 个不同组成的堇青石基质玻璃的差热曲线(由于样品 A_1 熔融温度高，未完全熔融)。样品由于组成不同而在不同的热处理温度下呈现不同类型的晶化放热峰。21 个堇青石玻璃晶化放热峰分为



(a) Sample A_1–Sample A_8 (b) Sample A_9–Sample A_{15} (c) Sample A_{16}–Sample A_{22}

图 3 21 个不同组成堇青石的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of the 21 different components of cordierite

2 类：一种是双晶化放热峰(图 2 中Ⅱ区)；另一种为单晶化放热峰(图 2 中Ⅰ区)。21 个不同组成的堇青石在 800 ℃左右出现玻璃化转变，在 1 000 ℃左右出现明显差异。以理论组成样品 A_8 与样品 A_{20} 为例，样品 A_8 在 1 000 ℃左右出现双晶化放热峰；而样品 A_{20} 在 1 000 ℃左右仅出现单一晶化放热峰。说明组成的改变对于基质玻璃的析晶倾向、析晶种类有很大的影响。

结合后续 XRD 分析可知：双放热峰中第 1 个放热峰对应析出晶相为 $MgAl_2Si_3O_{10}$，第 2 个放热峰对应析出晶相为 α-堇青石晶相；单放热峰对应晶相为 α-堇青石晶相。

表 3 为部分样品的 $MgAl_2Si_3O_{10}$ 晶化放热峰温度(T_1)与 α-堇青石晶化放热峰温度(T_2)统计表。分析 21 个不同组成堇青石差热曲线规律并结合表 3 分析可知，当 MgO 含量增加而 Al_2O_3 与 SiO_2 含量减少，$MgAl_2Si_3O_{10}$ 晶化放热峰对应温度逐渐升高，α-堇青石晶化放热峰对应温度逐渐降低，2 放热峰温度差(ΔT)逐渐减小，最终 $MgAl_2Si_3O_{10}$ 晶化放热峰消失，样品差热曲线中只存在 α-堇青石晶化放热峰。这是由于当组成中 Al_2O_3 与 SiO_2 的含量较多时，部分 Al^{3+}形成[AlO_4]，与[SiO_4]共同增强了网络结构，使得黏滞活化能增加，黏度增大，减缓了 α-堇青石的析晶倾向；当组成中 MgO 含量较多时情况较为复杂，温度较低时，Mg^{2+}夺取周围四面体群的氧离子，使黏度增大，抑制了 $MgAl_2Si_3O_{10}$ 晶相的析出；而当温度较高时 MgO 提供断桥氧，使原来[AlO_4]与[SiO_4]构成的复杂网络结构解离，进而使黏滞活化能变小，黏度减小，加速了离子扩散，促进了 α-堇青石的析出[11, 21]。

表 3　部分 $MgAl_2Si_3O_{10}$ 与 α-堇青石晶化放热峰温度

Table 3　Part of $MgAl_2Si_3O_{10}$ and α-cordierite crystallization exothermic peak temperature statistics

Sample No.	T_1/℃	T_2/℃	ΔT/℃
A_3	976.00	1 082.50	106.50
A_9	978.47	1 014.97	36.50
A_{15}		1 000.90	
A_2	972.79	1 084.79	112.00
A_8	981.57	1 042.07	60.50
A_{14}	984.77	1 008.27	23.50
A_{20}		994.73	
A_7	963.10	1 079.60	116.50
A_{13}	976.00	1 010.99	34.99
A_{19}		987.22	

表 4 为 SiO_2 含量一定时，部分样品的 α-堇青石晶化放热峰温度统计表。由表 4 可知，当 MgO 含量增加而 Al_2O_3 含量减少时，在Ⅰ区，α-堇青石晶化放热峰温度逐渐升高；在Ⅱ区，α-堇青石晶化放热峰温度逐渐降低。

表 4　α-堇青石晶化放热峰温度统计

Table 4　Statistics of peak temperature of α-cordierite crystallization exothermic

Sample No.	A_2(Ⅱ)	A_3(Ⅱ)	A_4(Ⅱ)	A_5(Ⅱ)	A_{21}(Ⅱ)	A_{18}(Ⅰ)	A_{19}(Ⅰ)	A_{20}(Ⅰ)
T_2/℃	1 084.79	1 082.50	1 026.26	1 017.65	1 001.47	985.77	987.22	994.73

表 5 为 Al_2O_3 含量一定时，部分样品的 α-堇青石晶化放热峰温度统计表。当 MgO 含量增加而 SiO_2 含量减少时，α-堇青石晶化放热峰温度逐渐降低。

表 5　α-堇青石晶化放热峰温度统计

Table 5　Statistics of peak temperature of α-cordierite crystallization exothermic

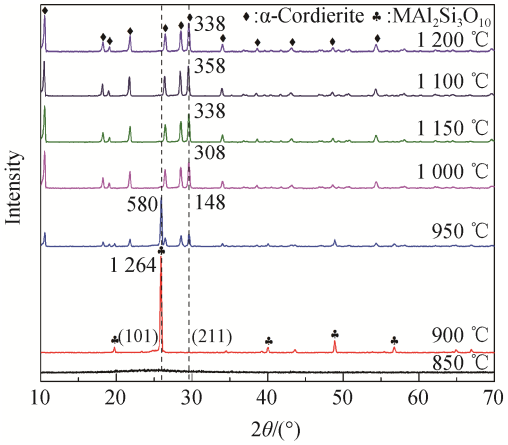
Sample No.	A_5	A_{10}	A_{15}	A_{20}	A_2	A_7	A_{12}	A_{17}
T_2/℃	1 017.65	1 007.22	1 000.90	994.73	1 084.79	1 079.60	989.92	1 011.79

结合组成分析可知，在Ⅰ区，当 SiO_2 含量为 48.6%时，随 Al_2O_3 含量从 32.0%增加到 34.8%，α-堇青石放热峰对应温度从 994.73 ℃降低到 985.77 ℃；当样品中 MgO 含量为 18.0%时，随着 Al_2O_3 含量由 32.0%增加到 33.4%时，α-堇青石放热峰对应温度从 1 000.90 ℃降低到 987.22 ℃；当 Al_2O_3 含量为 32.0%时，随 MgO 含量从 18.0%增加到 19.4%，α-堇青石放热峰对应温度从 1 000.90 ℃降低到 994.73 ℃。因此，减少 SiO_2 的含量会促进 α-堇青石晶相的析出；在Ⅰ区，仅出现单晶化放热峰时，Al_2O_3 含量的增加会促进 α-堇青石晶相的析出；在Ⅱ区，有双晶化放热峰出现时，增加 MgO 含量能够促进 α-堇青石晶相的析出。

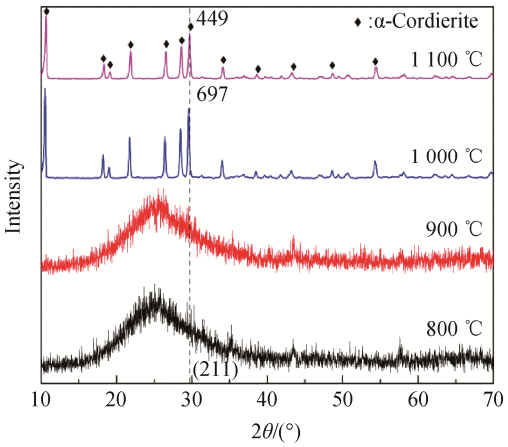
2.2　物相分析

根据 DSC 曲线判断晶相的析出温度范围，将样品 A_8(堇青石理论组成点，双放热峰)、样品 A_{20}(单放热峰)在不同温度进行热处理并保温 1 h，并对保温后的样品作 XRD 测试，结果如图 4 所示。从图 4a 可知，样品 A_8 在 900 ℃时开始析出 $MgAl_2Si_3O_{10}$ (JCPDS 25–0511)晶相，此晶相通常是从玻璃中结晶而来，属于石英固溶体的填充结构，在此结构中 Mg^{2+}进入[SiO_4]与[AlO_4]构成的六边形空穴中保持

电中性[18, 22]，在玻璃晶化为堇青石过程中起到了晶前体的作用[23]；950 ℃时，α-堇青石晶相出现(JCPDS 82–1884，也可称为 Indialite)；当温度继续升高到 1 000 ℃时，$MgAl_2Si_3O_{10}$ 晶相消失，样品内几乎都是 α-堇青石晶相[24]。



(a) Sample A_8[24]



(b) Sample A_{20}

图 4 不同温度热处理后样品的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of samples at different heat treatment temperatures

当组成中 MgO 含量增多时，由图 4b 可知，样品 A_{20} 经过 800、900 ℃热处理后，XED 谱中只有代表玻璃相特征的“馒头状”衍射峰，没有晶相衍射峰出现，表明样品此时还未析晶，仍然为无定形的玻璃相。样品经过 1 000 ℃保温 1 h 或 1 100 ℃保温 1 h 热处理后，出现晶相衍射峰，开始析出 α-堇青石晶相。这说明在此组成下 α-堇青石相具有很宽的合成温度区间。样品 A_{20} 在热处理过程中只出现了 α-堇青石，并没有中间相的生成。

表 6 为样品 A_8 和样品 A_{20} 的 $MgAl_2Si_3O_{10}$(101)晶面与 α-堇青石(201)晶面衍射峰强度变化表。随着热处理温度的升高，样品 A_8 的 $MgAl_2Si_3O_{10}$(101)晶面衍射峰强度逐渐减弱，在 950 ℃出现 α-堇青石(201)晶面衍射峰，并且随着温度的升高此晶面衍射峰强度先增大后减小，在 1 100 ℃达到最大值。样品 A_{20} 在 1 000 ℃时 α-堇青石(201)晶面衍射峰强度达到最大值，且相比于样品 A_8 在 1 100 ℃时的峰值更大，说明样品 A_{20} 容易析晶，析晶速度较快，晶体数量多。对比样品 A_8 的 XRD 衍射[24]分析，样品 A_{20} 的组成更适合用于合成 α-堇青石。

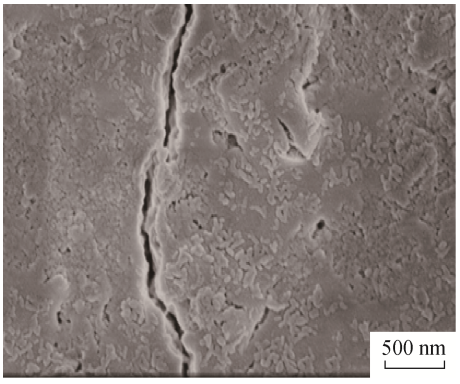
表 6 样品的晶面衍射峰强度

Table 6 Peak strength of the crystal plane diffraction of the sample

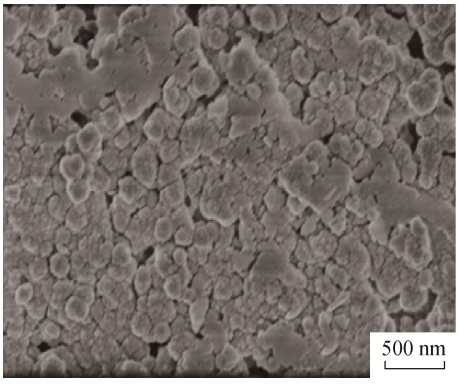
Temperature/℃	Crystalline phases	Diffraction peak intensity/s^{-1}	
		A_8	A_{20}
900	$MgAl_2Si_3O_{10}$	1 264	
950	$MgAl_2Si_3O_{10}$	580	
950	Indialite	148	
1 000	Indialite	308	697
1 050	Indialite	338	
1 100	Indialite	358	449
1 200	Indialite	338	

2.3 微观结构分析

对 1 100 ℃热处理并保温 1 h 后的样品 A_8、样品 A_{20} 作 SEM 测试，结果如图 5 所示。由图 5 可知，



(a) Sample A_8



(b) Sample A_{20}

图 5 样品 A_8 和样品 A_{20} 的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photographs of samples A_8 and A_{20}

在相同的热处理制度下，样品 A_8 内部析出的 α-堇青石为蠕虫状结构，晶粒细小且样品中存在裂纹状孔隙结构。样品 A_{20} 中析出的 α-堇青石为球状结构，晶粒较大且分布均匀。说明 MgO 含量的增加，Al_2O_3、SiO_2 含量的减少会影响 α-堇青石晶体的生长情况、发育程度及样品的致密性。

2.4　显气孔率分析

图 6 为各组样品在相同热处理制度下烧成后，堇青石样品的显气孔率随组成变化的关系曲线。由图 6 可知，相比于其他组成，Ⅰ区样品 A_{15}、样品 A_{18}、样品 A_{19}、样品 A_{20} 的显气孔率最小，集中分布在 0.32%~1.29%之间；Ⅱ区样品 A_4、样品 A_5、样品 A_8、样品 A_9、样品 A_{10}、样品 A_{13}、样品 A_{14}、样品 A_{18} 的显气孔率较小，集中分布在 1.90%~5.48%之间；而样品 A_2、样品 A_3、样品 A_6、样品 A_7、样品 A_{11}、样品 A_{12}、样品 A_{16}、样品 A_{17}、样品 A_{22} 的显气孔率较大，集中分布在 23.95% ~ 35.67%之间。由此可见样品中随着 MgO 含量的增加，Al_2O_3、SiO_2 含量的减少，显气孔率逐渐减小。因此通过控制样品中 MgO 的含量，能有效控制堇青石材料的显气孔率。

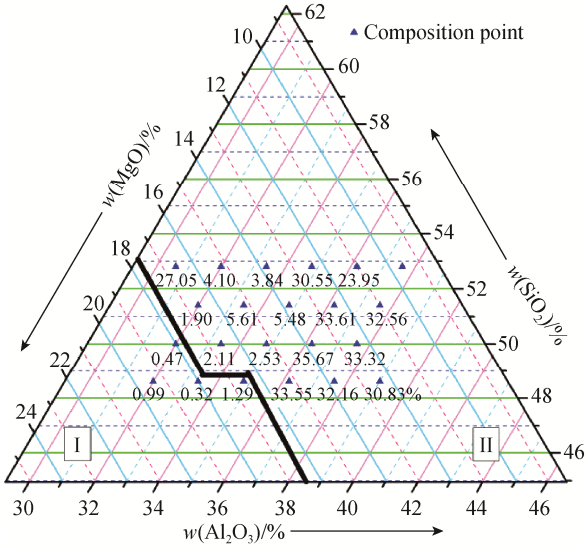


图 6　显气孔率与样品组成关系图

Fig. 6　Diagram of relationship between apparent porosity and sample composition

根据差热曲线可知，在Ⅱ区随着 MgO 含量的增多、SiO_2 与 Al_2O_3 含量的减少，α-堇青石晶相对应析晶放热峰温度逐渐降低，这是由于过量 MgO 的加入大大降低了堇青石相的结晶温度和结晶时间[25]。故选用的热处理温度相对于Ⅰ区组成较高，导致此区显气孔率最小。因此，采用相同热处理制度对所有组成样品进行处理时，MgO 含量越多、SiO_2 与 Al_2O_3 含量越少的样品更为致密，导致其显气孔率降低。

2.5　热膨胀分析

图 7 为各组样品在相同热处理制度下处理后，堇青石样品的热膨胀系数随组成变化的关系曲线。由图 7 可知，样品 A_8 热膨胀系数最小，为 1.27×10^{-6}/℃，以样品 A_8 为中心，随组成逐渐变化，样品的热膨胀系数逐渐增大。

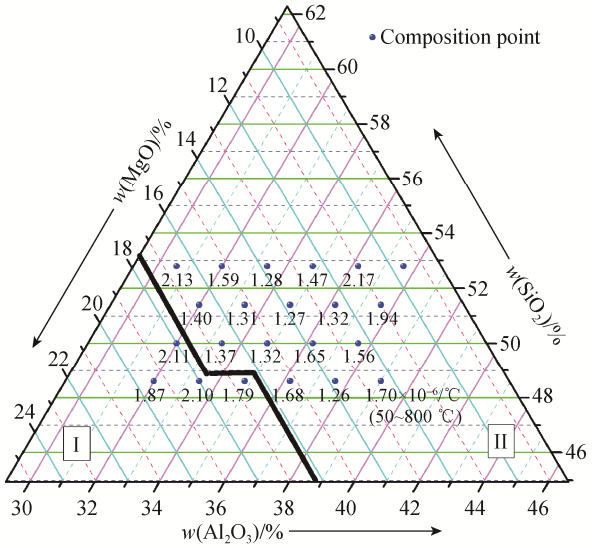


图 7　热膨胀系数与样品组成关系图

Fig. 7　Diagram of thermal expansion coefficient and sample composition

适当分布的孔隙结构可在一定程度上容纳热冲击引起的膨胀[26–27]，结合微观结构及显气孔率分析可知，蠕虫状 α-堇青石结构与裂纹状孔隙结构共同导致了理论组成下较低的热膨胀系数，球状 α-堇青石结构与较低的显气孔率则使热膨胀系数增大。

3　结论

1) 随着组成变化，堇青石差热曲线出现 2 种类型的晶化放热峰。在理论组成附近，为双晶化放热峰，而当组成中 MgO 含量增加到 16.6%以上时，出现单晶化放热峰。

2) 差热曲线出现双峰对应析出 $MgAl_2Si_3O_{10}$ 和 α-堇青石晶相，出现单峰则对应析出 α-堇青石晶相。

3) MgO 含量会影响堇青石材料的显气孔率。样品中 MgO 的含量增加到 16.6%以上时，堇青石样品显气孔率降到 0.99%以下。

4) 理论组成下的堇青石热膨胀系数最低，为 1.27×10^{-6} /℃，组成离理论组成越远，热膨胀系数越高。

参考文献:

[1] 杨光. $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ 系低温共烧陶瓷生带的制备及其性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2006.
YANG Guang. Study of fabrication and properties on $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ green tape for LTCC (in Chinese, dissertation). Changsha: National University of Defense Technology, 2006.

[2] WANG S, MA X Y, WANG Y L, et al. Preparation and desalination performance of porous planar cordierite membranes using industrial solid waste as main silica source[J]. Ceram Int, 2019, 45: 5932–5940.

[3] LEE K B, KIM S H, OH K C. The effect of pore structure on thermal characteristics of a cordierite diesel particulate filter for heavy duty diesel vehicle[J]. Int J Auto Technol, 2021, 22(1): 243–251.

[4] OHSATO H, VARGHESE J, KAN A, et al. Volume crystallization and microwave dielectric properties of indialite/cordierite glass by TiO_2 addition[J]. Ceram Int, 2020, 47(2): 2735–2742.

[5] ELDERA S S, AL-WAFI R, Al-HARBI O A, et al. Negative thermal expansion in porous glass-ceramics based on $Mg_2Al_2B_2Si_5O_{18}$ prepared from Saudi raw materials[J]. J Mech Sci Technol, 2020, 34(11): 4597–4604.

[6] ZANDONA A, RÜDINGER B, HOCHREIN O, et al. Chemical gradients at the surface of TiO_2-doped cordierite glass–ceramics[J]. J Non-Cryst Solids, 2020, 547: 120298.

[7] VALÁKOVÁ M, HUNDAKOVA M, SMETANA B, et al. Cordierite/CeO_2 ceramic nanocomposites from vermiculite with fixed CeO_2 nanoparticles, talc and kaolin[J]. Appl Clay Sci, 2019, 179(10): 105150.

[8] CHEN Z, LIU C, LI J, et al. Mechanical properties and microstructures of 3D printed bulk cordierite parts[J]. Ceram Int, 2019, 45(15): 19257–19267.

[9] 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]. Adv Appl Ceram, 2018, 118(5): 241–248.

[10] 程金树, 李宏, 汤里缨, 等. 微晶玻璃[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 46–50.

[11] XU X, LAO X. Effect of MgO/SiO_2 ratio and Al_2O_3 content on crystallization behavior and properties of cordierite-based glass-ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 41(2): 1593– 1602.

[12] HU Y, TSAI H T. Compositional effect on the crystallization of the cordierite-type glasses[J]. J Mater Sci, 2001, 36(1): 123–129.

[13] AMISTA P, CESARI M, MONTENERO A, et, al. Crystallization behavior in the system $MgO–Al_2O_3–SiO_2$[J]. J Non-Cryst Solids, 1995: 529–533.

[14] SONG K X, CHEN X M, FAN X C. Effects of Mg/Si ratio on microwave dielectric characteristics of forsterite ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(6): 1808–1811.

[15] HWANG S P, WU J M, LEE W E. Effect of composition on microstructural development in $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ glass-ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 84(5): 1108–1112.

[16] WINTER W, BERGER A, MÜLLER G, et, al. TEM investigation of cordierite crystallization from a glass powder with composition $Mg_2Al_4Si_{11}O_{30}$[J]. J Eur Ceram Soc, 1995, 15(1): 65–70.

[17] LI Y, QIAN H, CHENG X, et al. Fabrication of dense cordierite ceramic through reducing Al_2O_3 mole ratio[J]. Mater Lett, 2014, 116(1): 262–264.

[18] 罗薇, 包镇红, 江伟辉, 等. SiO_2/MgO 摩尔比对 $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ 微晶玻璃析晶和晶相转变的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(5): 713–718.
LUO Wei, BAO Zhenhong, JIANG Weihui, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(5): 713–718.

[19] 张礼华, 张云升, 刘来宝, 等. 原料组成对利用碳铬渣制备多孔堇青石陶瓷性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2015, 206(12): 457–462.
ZHANG Lihua, ZHANG Yunsheng, LIU Laibao, et al. J Synth Cryst(in Chinese), 2015, 206(12): 457–462.

[20] 胡志强. 无机材料科学基础教程[M]. 北京: 化学工业出版社, 1900.

[21] 赵彦钊, 殷海荣. 玻璃工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 78–81.

[22] SCHULZ H, HOFFMANN W, MUCHOW G M. The average structure of $Mg[Al_2Si_3O_{10}]$, a stuffed derivative of the high-quartz structure[J]. Z Krist-Cryst Mater, 1971, 134(1–2): 1–27.

[23] ZANDONA A, RÜDINGER B, DEUBENER J. Mg-bearing quartz solid solutions as structural intermediates between low and high quartz[J]. J Am Ceram Soc, 2020(1): 1146–1155.

[24] 杨崔月, 赵彦钊, 贺云鹏, 等. 晶化处理对堇青石微晶玻璃晶相及其性能影响的研究[J]. 中国陶瓷, 2020, 56(8): 33–38.
YANG Cuiyue, ZHAO Yanzhao, HE Yunpeng, et al. Chin Ceram(in Chinese), 2020, 56(8): 33–38.

[25] BANJURAIZAH J, MOHAMAD H, AHNAD Z A. Densification and crystallization of nonstoichiometric cordierite glass with excess MgO synthesized from kaolin and talc[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(3): 687–694.

[26] LI H, LI C, WU L, et al. In-situ synthesis and properties of porous cordierite ceramics with adjustable pore structure[J]. Ceram Int, 2020, 46(10): 14808–14815.

[27] LI H, LI C, WU L, et al. Near net size sintering of porous cordierite ceramics with excellent properties[J]. J Alloys Compd, 2020, 826: 154121.