

## 冷烧结 $\alpha$ -石英陶瓷中的非晶相-晶相转变

司明明<sup>1,2</sup>, 颜 鹏<sup>1,2</sup>, 逯紫阳<sup>1,2</sup>, 曾鑫强<sup>1,2</sup>, 丁 奇<sup>1,2</sup>, 范宇驰<sup>1,2</sup>, 江 莞<sup>1,2</sup>

(1. 东华大学先进纤维材料全国重点实验室, 上海 201620; 2. 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620)

**摘 要:** 冷烧结技术可在远低于传统烧结温度的条件下实现陶瓷致密化, 但对低溶解性材料的适用性与相变机制仍缺乏系统研究。本工作以介孔无定形二氧化硅为对象, 围绕“非晶-晶体相变的触发机制”这一关键科学问题, 系统揭示了辅助液相碱性、烧结温度与压力对  $\alpha$ -石英相形成的协同调控规律。结果表明, 强碱性溶液( $\text{NaOH}$  浓度  $\geq 3 \text{ mol/L}$ )可通过促进硅氧网络“溶解-再沉积”过程, 显著降低相变活化能, 实现非晶  $\text{SiO}_2$  在  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $500 \text{ MPa}$  条件下完全转变为  $\alpha$ -石英单一相; 而中性或弱碱性辅助液相仅能诱导颗粒压实, 难以使相变完成。进一步研究表明, 相变临界条件为  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  与  $200 \text{ MPa}$ , 且相变程度随烧结温度与压力提高而加深。在强碱辅助下获得的致密  $\alpha$ -石英陶瓷, 其相对密度超过 95%, 硬度、模量及断裂韧性较非晶态分别提升 30%、40%和 110%。本工作提出一种通过调控辅助液相碱性强弱以精确诱导非晶-晶体转变的策略, 为低溶解性陶瓷的低温制备及相工程调控提供了新思路与理论依据。

**关键词:** 冷烧结; 石英陶瓷; 力学性能;  $\alpha$ -石英相变

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)04-1210-10

网络出版时间: 2026-01-30



众多地质矿物(如钟乳石、沉积岩等)以及生物骨骼的形成过程均依赖湿润的液相环境。与通常需借助烧结方式成型的人造陶瓷材料不同, 钟乳石、生物牙齿及骨骼等仅依靠自然或生物系统内的液相环境, 实现缓慢的物质传输过程, 最终达成致密化<sup>[1-2]</sup>。受这种液相驱动的自发致密化现象的启示, 在陶瓷材料烧结过程中, 引入一定含量的辅助液相, 并对陶瓷胚体施加一定载荷, 可在低于  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  的烧结温度下, 实现陶瓷材料的烧结致密。这种超低温烧结技术被称作冷烧结技术(cold sintering process, CSP)<sup>[3]</sup>。陶瓷材料冷烧结的成败, 与能否找到适宜的辅助液相密切相关。在冷烧结技术发展初期, 研究者通常选用液态形式的溶剂作为辅助液相, 随后, 辅助液相的概念进一步拓展至固体形式的水合物<sup>[4-6]</sup>。冷烧结技术对高溶解性陶瓷(如钼酸盐、卤盐、钨酸盐等无机盐类)<sup>[7-9]</sup>的烧结效果极为显著, 原因在于这些材料的高溶解性有助于烧结中“溶解-沉淀”<sup>[3]</sup>过程的启动与快速推进。然而, 当陶瓷材料的溶解性较弱时, “溶解-沉淀”过程

难以有效启动和进行, 研究者在寻找能够更好溶解这些材料的辅助液相时遭遇巨大瓶颈, 限制了冷烧结技术的应用潜力。尽管有研究者尝试采用辅助液相与陶瓷在冷烧结过程中发生中间反应的策略来替代“溶解-沉淀”过程, 以实现降低烧结温度的目标, 但最终效果仍未达预期, 不仅烧结条件依旧苛刻, 而且最终样品的相对密度较低, 致使材料的物理或化学性能难以满足实际应用需求<sup>[5, 10]</sup>。为攻克上述难题, 本工作以低溶解性的石英陶瓷作为研究对象, 借助引入不同类型的辅助液相开展冷烧结研究, 旨在提出一套切实可行的辅助液相选择策略, 为后续低溶解性陶瓷的冷烧结研究提供具有参考价值的理论依据。

石英陶瓷( $\text{SiO}_2$ )因其低热膨胀系数、卓越的化学惰性及良好的介电性能, 被广泛应用于半导体制造、光电子器件、高频电子器件等领域<sup>[11-13]</sup>。石英的晶体结构随温度变化呈现多态性, 其典型相变过程为:  $\alpha$ -石英(三方晶系,  $< 573 \text{ }^\circ\text{C}$ )  $\rightarrow$   $\beta$ -石英(六方晶系,  $573 \sim 870 \text{ }^\circ\text{C}$ )  $\rightarrow$  磷石英(正交晶系,  $870 \sim 1470 \text{ }^\circ\text{C}$ )  $\rightarrow$  方

收稿日期: 2025-10-27。 修订日期: 2025-11-10。

基金项目: 国家自然科学基金(52550001, 52502057, 52532002)。

第一作者: 司明明(1993-), 男, 博士, 助理研究员。

通信作者: 范宇驰(1984-), 博士, 研究员。

Received date: 2025-10-27. Revised date: 2025-11-10.

First author: SI Mingming (1993-), male, Ph.D., Associate Researcher.

E-mail: realmms@dhu.edu.cn

Correspondent author: FAN Yuchi (1984-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yuchifan@dhu.edu.cn

石英(四方晶系,  $>1470\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[14-17]</sup>。其中,  $\alpha$ -石英作为低温稳定相, 具有独特的压电效应和光学各向异性, 常被用于制备高频振荡器与光学窗口材料。然而, 由于其晶相随温度呈现复杂的变化, 通过传统的高温烧结工艺难以得到纯净的  $\alpha$ -石英陶瓷, 而冷烧结技术可避免这样的难题。近年来, 冷烧结技术在石英基材料制备领域取得显著进展, 其核心在于通过“溶解-沉积”机制及辅助溶液作用实现非晶  $\text{SiO}_2$  向  $\alpha$ -石英的相变调控。例如, Yamasaki 等<sup>[18]</sup>采用水热热压法( $200\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $27\sim 140\text{ MPa}$ ), 以石英岩粉/非晶  $\text{SiO}_2$  为原料并结合  $\text{NaOH}$  溶液, 成功制备了高致密石英基材料; 同时, Kang 等<sup>[19]</sup>在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  冷烧结中利用  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  中间相获得透明  $\text{SiO}_2$  玻璃, 当温度升至  $300\text{ }^\circ\text{C}$  时发生玻璃-陶瓷相变, 形成约  $150\text{ nm}$  的  $\alpha$ -石英晶粒, 揭示了低温相变对微观结构的调控机制。值得注意的是,  $\text{NaOH}$  浓度在该过程中扮演关键角色, Ndayishimiye 等<sup>[20]</sup>通过冷烧结( $270\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $430\text{ MPa}$ )制备  $(1-x)\text{SiO}_2-x\text{PTFE}$  复相陶瓷时, 发现  $5\text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  溶液能有效诱导非晶  $\text{SiO}_2$  向  $\alpha$ -石英转变; 类似地, Zheng 等<sup>[21]</sup>在高压冷烧结中系统研究了  $\text{NaOH}$  浓度 ( $0\sim 2\text{ mol/L}$ ) 对  $0.35\text{SiO}_2-0.65\text{ZrO}_2$  纳米晶玻璃陶瓷的影响, 证实当浓度超过  $0.7\text{ mol/L}$  时, 非晶  $\text{SiO}_2$  部分转化为  $\alpha$ -石英相。在材料性能方面, 冷烧结技术显著提升了复合陶瓷的力学与功能特性, 但也面临相分布不均的挑战。Yamaguchi 等<sup>[22]</sup>在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  与  $270\text{ MPa}$  条件下, 利用表面预氧化  $\text{SiC}$  颗粒生成的非晶  $\text{SiO}_2$  层结合  $\text{NaOH}$  溶液, 制备出抗压强度达  $520\text{ MPa}$ 、相对密度  $80\%$  的  $\text{SiC/SiO}_2$  复合陶瓷, 其性能远超传统烧结样品; 然而, Ndayishimiye 等<sup>[20]</sup>的研究也指出,  $\text{PTFE}$  在晶界处不均匀分布会导致显著的介电弛豫现象, 凸显了微观结构控制在性能优化方面的瓶颈。

尽管  $\alpha$ -石英陶瓷冷烧结致密化研究已取得一定进展, 但仍存在诸多待解决问题。其一, 针对非晶态二氧化硅向  $\alpha$ -石英相转变的具体过程, 缺乏深入的机制性探究; 其二, 现有研究制备所得的  $\text{SiO}_2$  陶瓷普遍为多相共存状态, 单一相的  $\alpha$ -石英陶瓷尚未成功制备。基于此, 本工作深入探究烧结辅助液相、烧结温度以及烧结压力等烧结条件对  $\alpha$ -石英陶瓷冷烧结致密化机制和相变过程的影响, 揭示非晶态二氧化硅转变为  $\alpha$ -石英相的冷烧结机制, 最终提出一种通过调控辅助液相碱性强弱实现对  $\alpha$ -石英陶瓷相结构精确调控的策略, 以期为后续多相变陶瓷材料的研究与应用提供理论依据。

## 1 实验

### 1.1 样品 SBA-15 的冷烧结工艺

首先称量  $0.4\text{ g}$  介孔二氧化硅粉体(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司)加入研钵中, 将质量分数为  $10\%$  的辅助溶液(去离子水、 $5\text{ mol/L}$   $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $5\text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  和  $10\text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$ , 其中  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaOH}$  均购自上海泰坦科技股份有限公司)滴入研钵中, 手动研磨直至粉体与液相均匀混合, 然后将研磨好的粉体倒入直径为  $10\text{ mm}$  的模具(上海, 上海精胜科学仪器有限公司, JHM-YG 系列圆柱形电加热模具)中, 分别加压至  $200\sim 600\text{ MPa}$ (上海, 上海精胜科学仪器有限公司, JDP-40SF 自动型粉末压片机)。烧结温度分别设置为  $200\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$  并开始加热, 加热速率为  $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 当烧结温度达到预设的温度后保温  $40\text{ min}$ 。待样品自然冷却后取出, 采用自动抛光系统(丹麦司特尔, Tegramin-25)对陶瓷圆片上下端面进行抛光, 随后进行微观形貌表征和力学性能测试。

### 1.2 样品的性能及微观表征

采用透射电子显微镜(TEM, 美国赛默飞世尔科技, FEI TALOS F200X G2)表征粉末样品 SBA-15 的微观形貌, 并通过自动比表面积和孔径分布分析仪(美国 Quantachrome, SSA&PSD Analyzer, Autosorb-iQ)测量粉体的孔隙率, 并获得  $77\text{ K}$  下的氮气吸附等温线。使用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程计算表面积, 并且使用 Barret-Joyner-Halenda(BJH)方法估计孔径分布。采用体积法计算得到陶瓷样品的测试密度。首先使用游标卡尺测得块体的直径与厚度, 接着采用电子天平(德国赛多利斯集团, BSA124S-CW 型)测其质量, 利用式(1)得到测试密度:

$$\rho = \frac{m}{\pi r^2 h} \quad (1)$$

其中:  $\rho$  为陶瓷实测密度;  $m$  为样品质量;  $r$  为样品半径;  $h$  为样品高度。

采用 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学株式会社, RigakuD/MAX-2550PC)分析样品的相组成和晶体结构, 使用  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.15406\text{ nm}$ ) 射线, 工作电压设定为  $50\text{ kV}$ , 电流为  $100\text{ mA}$ , 扫描速率为  $5\text{ }^\circ/\text{min}$ , 步长为  $0.01\text{ }^\circ$ , 扫描范围  $10\sim 90\text{ }^\circ$ 。采用场发射扫描电镜(FE-SEM, 捷克泰思肯集团, TESCAN)观察冷烧结样品的微观形貌。采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱(FTIR-ATR, 德国布鲁克公司, Vertex 70

FTIR, Billerica, MA)测试样品的化学键结构。

采用电子万能试验机(日本岛津, AGS-X)对陶瓷样品进行力学性能评价。样品的泊松比由超声材料表征系统(瑞士瑞泰克公司, UMS-100)测定。维氏硬度是通过施加 3 kgf 的载荷 10 s 来测定的, 每个样品均测试了 10 个不同区域。压痕断裂韧性( $K_{IC}$ )通过 Anstis 方程计算:

$$K_{IC} = 0.016(E / H_V)^{0.5} PC^{-1.5} \quad (2)$$

其中:  $E$  为杨氏模量;  $H_V$  为维氏压痕硬度;  $P$  为载荷;  $C$  为半裂纹长度。使用改进的小冲头方法(MSP), 并根据式(3)计算陶瓷块体的强度( $\delta$ ):

$$\delta = \frac{3P}{2\pi t^2} \left[ 1 - \left[ \frac{1 - \gamma^2}{4} \right] \cdot \left( \frac{b^2}{a^2} \right) + (1 + \gamma) \ln(a/b) \right] \quad (3)$$

其中:  $P$  为载荷;  $t$  为样品厚度;  $\gamma$  为泊松比;  $a$  和  $b$  分别为模具孔的半径和圆柱形冲头尖端的半径。

## 2 结果与讨论

### 2.1 无定形二氧化硅粉体的微观结构分析

图 1 为无定形二氧化硅 SBA-15 粉末的微观结构与形貌。图 1a 为样品 SBA-15 的小角 X 射线衍射

谱(XRD), 在(100)、(110)和(200)晶面处观察到特征衍射峰, 表明样品 SBA-15 具有典型的六方介孔结构<sup>[23]</sup>。其中(100)晶面的衍射峰最为显著, 这归因于该晶面在六方密堆积结构中具有最大堆积密度, 因而产生最强的 X 射线相干散射。虽然(110)和(200)晶面的衍射峰相对较弱, 但两处特征峰的存在进一步证明了样品 SBA-15 具有高度有序的介孔结构。图 1b 的氮气吸附-脱附等温线结果显示了样品 SBA-15 具有典型的IV型吸附-脱附曲线, 并伴随 H1 型滞后回线特征<sup>[24]</sup>。通过 BJH 方法计算得到该材料的比表面积为 510 m<sup>2</sup>/g, 平均孔径为 7.63 nm。图 1c 的 SEM 照片显示样品 SBA-15 呈棒状形貌且颗粒尺寸分布十分均匀。TEM 表征(图 1d)清晰地展示了介孔类材料具有的典型的有序介孔结构, 其中平行排列的条纹对应六方对称的直通孔道, 该结果与 XRD、氮气吸附数据相吻合。独特的介孔结构十分有利于冷烧结的进行, 一方面, 粉体的高比表面积增加了烧结过程中与中间液相的接触, 有利于“溶解-沉积”过程的发生, 另一方面, 规则介孔结构的存在可充当中间液相流动以及物质传输过程的通道, 有利于冷烧结的进行。

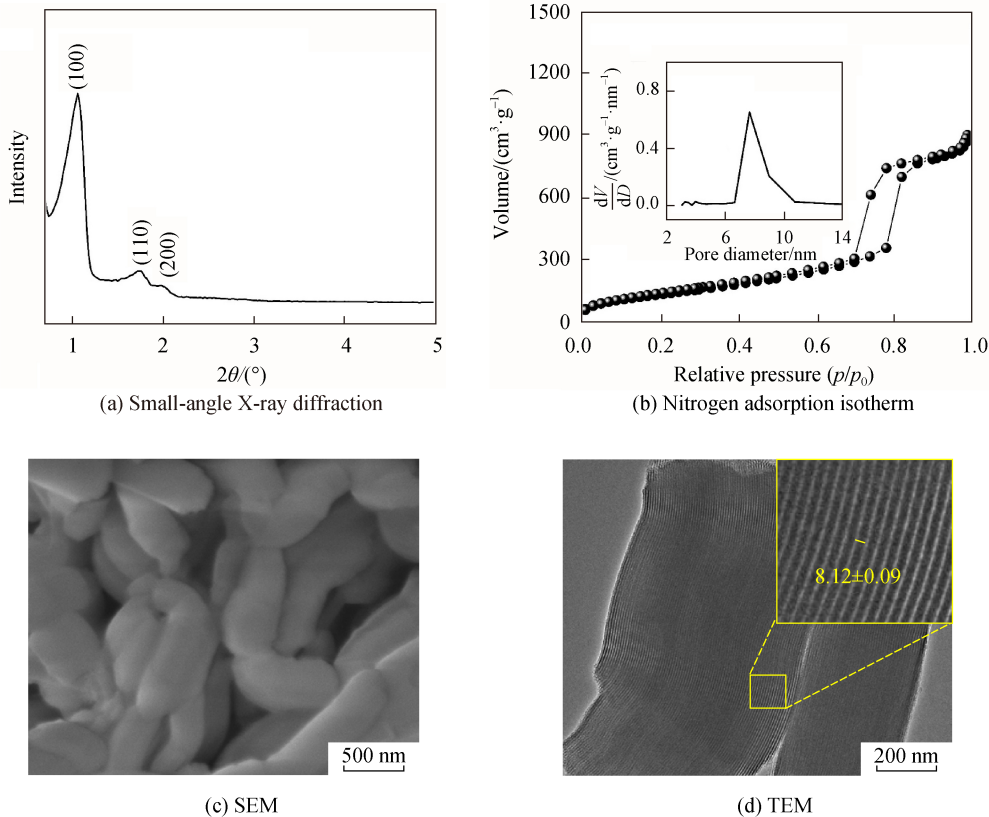


图 1 无定形二氧化硅初始粉体的结构及形貌表征  
Fig. 1 Characterization of the structure and morphology of amorphous silica initial powders

### 2.2 烧结参数对相和微观形貌的影响

在优化的冷烧结工艺条件下(300 °C, 500 MPa), 系统研究了不同类型的辅助溶剂(包括: 无溶剂、去离子水、5 mol/L 氨水和 5 mol/L 氢氧化钠溶液)对样品 SBA-15 冷烧结致密化的影响机制。图 2a 中的 XRD 衍射峰结果表明, 采用去离子水、5 mol/L  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  冷烧结得到的样品与无辅助液条件下烧结得到的样品的衍射峰均呈现非晶特征, 而使用 5 mol/L NaOH 溶液作为烧结辅助液相, 烧结后的样品的衍射峰与  $\alpha$ -石英标准数据相吻合, 表明采用 NaOH 溶剂有助于烧结过程中形成  $\alpha$ -石英相, 原因在于无定形  $\text{SiO}_2$  为酸性氧化物, 烧结过程中, 会与强碱性的 NaOH 溶剂发生下式所示的界面反应:  $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。反应生成的硅酸钠是一种烧结过程中的瞬态中间相, 在冷烧结的持续进行中, 受到外部载荷和温度的协同作用, 可促进石英相形成; 此外, NaOH 显著降低晶相转变活化能, 进一步促使石英晶体化过程在低温条件下完成。而由于去离子水、氨水的碱性远远弱于 NaOH 溶剂,  $\text{SiO}_2$  反应活性受限, 因此较难在烧结过程中发生中间瞬态反应促进烧结致密化的同时诱导石英相的生成, 仅通过一定程度的颗粒重排过程, 实现颗粒非密实堆积, 因此采用无溶剂辅助的烧结条件、采用中性或酸性溶剂, 或者采用弱碱性的辅助溶剂, 均难以实现样品 SBA-15 的有效致密化。

为进一步研究碱性的强弱对样品 SBA-15 冷烧结致密化和相变的影响机制, 采用不同浓度的 NaOH 溶剂进行冷烧结。采用体积法测定冷烧结样品 SBA-15 块体的密度, 并基于样品 SBA-15 的理论密度(2.2  $\text{g}/\text{cm}^3$ )和  $\alpha$ -石英的理论密度(2.61  $\text{g}/\text{cm}^3$ )计算相对密度(表 1)。碱性的烧结辅助液相可显著提升材料的相对密度, 当采用 5 mol/L 氨水作为辅助液相时, 尽管冷烧结样品的相对密度达到了 91.8%, 但烧结后的样品仍保持非晶态。图 2b 中的 XRD 结果显示, 当浓度低于 3 mol/L 时, 烧结后的样品 SBA-15 仍然表现出典型的非晶化特征, 表明无法在冷烧结过程中实现彻底的石英相转变。如表 1 所示, 0.5 mol/L NaOH 促使部分非晶相转化为亚稳相凯石英(keatite); 1 mol/L 时则呈现凯石英与斯石英(stishovite)两相共存; 当浓度升至 3 mol/L, 斯石英相消失并开始生成石英相; 当浓度  $\geq 5$  mol/L 时, 非晶相完全转化为石英相。图 2c 中的红外光谱分析进一步证实了上述相转变过程, 典型的石英相在 798  $\text{cm}^{-1}$  和 778  $\text{cm}^{-1}$  处呈现特征双峰(对应 Si—O 对称伸缩振动), 而非晶相在该区域仅显示单一宽峰。XRD 和 FT-IR 的结果均再次证明, 低碱性的烧结辅助液相会限制样品 SBA-15 在冷烧结过程中“溶解-沉淀”的充分进行, 降低离子扩散速率, 且中间相生成量不足, 导致样品 SBA-15 无法跨越相变能垒, 最终滞留在亚稳态相区。

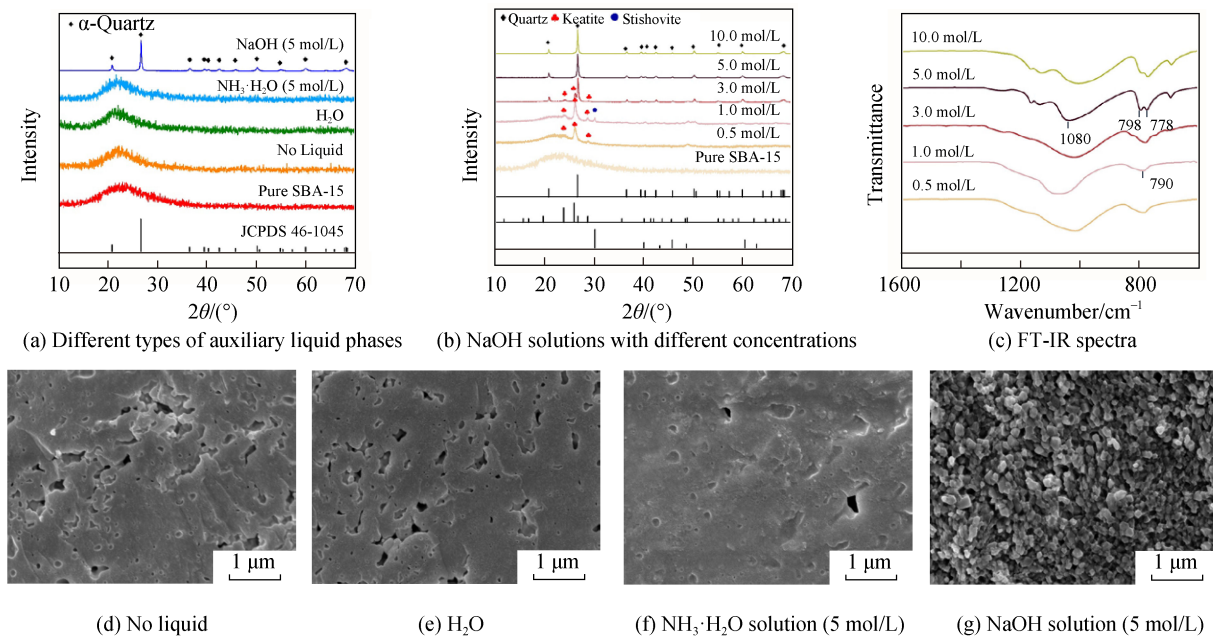


图 2 用不同类型的溶剂和不同浓度氢氧化钠制备得到的冷烧结样品的微观结构和微观形貌

Fig. 2 Microstructure and micromorphology of cold-sintered samples prepared with different types of solvents and different concentrations of sodium hydroxide

图 2d~图 2g 为不同液相辅助冷烧结得到的块体样品 SBA-15 的断面形貌。未使用溶剂、采用去离子水和 5 mol/L  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的样品均未出现明显的晶界, 表明结晶程度低, 同时, 无液相和中性去离子水条件下得到的样品断面中存在大量的孔隙缺陷, 直接导致样品的不致密。与之相比, 5 mol/L 氢氧化钠溶液参与的冷烧结得到的样品呈现出清晰的晶粒-晶界特征, 且发生了显著的晶粒生长现象, 直接证实了烧结过程中发生了彻底的非晶-晶相转变, 与如图 2a 所示的 XRD 衍射结果相吻合。

不同烧结辅助液相对冷烧结样品 SBA-15 的影响研究表明, 当采用氢氧化钠作为烧结辅助液相时, 其在溶液中完全电离产生的钠离子( $\text{Na}^+$ )与氢氧根离子( $\text{OH}^-$ )可显著促进烧结进程。在强碱性溶液参与的冷烧结过程中, 首先, 硅羟基( $\text{Si}-\text{OH}$ )的去质子化程度显著提高, 表面负电荷密度增加, 这增强了颗粒间的静电引力, 促进颗粒的团聚与紧密堆积。其次, 钠离子通过静电相互作用在相邻颗粒间形成离子桥接, 为三维网络结构的构建提供化学键合基础, 从而加速材料致密化进程。更为重要的是, 碱性环境下, 样品 SBA-15 表面硅物种会部分溶解, 生成的可溶性硅酸盐(瞬态中间相)在颗粒界面形成动态液相, 起到了润滑作用, 从而不仅降低了颗粒重排的摩擦阻力, 还能通过“溶解-沉淀”过程填充颗粒间的孔隙, 使材料在极低的烧结温度( $< 200\text{ }^\circ\text{C}$ )下, 孔隙率降低至 5%以下, 最终获得相对密度超过 95%的致密的块体样品 SBA-15。当无辅助液相参与烧结时, 样品 SBA-15 难以被烧结致密, 原因在于样品 SBA-15 颗粒的表面原子/离子缺乏液相环境而难以实现有效扩散迁移, 导致颗粒间无法通过化学键合或物理互锁形成稳定连接, 仅能维持机械性堆积状态。这种松散堆积使材料内部产生大量孔隙结构, 直接造成体积密度偏低。从能量传递角度分析, 在无辅助液相的条件下, 颗粒缺少必要的润滑和重排过程, 导致颗粒间的接触面积显著减小, 同时较低的烧结温度和外部载荷作用提供的烧结活化能偏低。这均会导致样品 SBA-15 粉体难以形成原子级别的紧密连接, 生成晶界结构, 更无法形成理想的密排结构, 导致难以大幅度降低孔隙率。值得注意的是, 在冷烧结过程中, 原始粉末内部吸附的气体(如空气)由于缺乏液相形成的扩散通道而难以被有效排出。这些被困气体在颗粒间隙不仅形成封闭气孔, 还会引发应力集中现象, 进而导致材料宏观相对密度难以提升。

表 1 不同的辅助液相类型和浓度下冷烧结得到的样品的测试密度和相组成

Table 1 Measured densities and phase compositions of cold-sintered samples with different transient solvent phase and additive concentrations

Sintering aid	Measured density/( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	Relative density/%	Phase composition
No liquid	1.57	71.4	Amorphous
$\text{H}_2\text{O}$	1.76	80.0	Amorphous
5 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.02	91.8	Amorphous
0.5 mol/L NaOH	1.80		Amorphous+Keatite
1 mol/L NaOH	1.87		Amorphous+Keatite+Stishovite
3 mol/L NaOH	2.43		Keatite+ $\alpha$ -Quartz
5 mol/L NaOH	2.49	95.3	$\alpha$ -Quartz
10 mol/L NaOH	2.52	95.7	$\alpha$ -Quartz

氨水的碱性显著弱于 NaOH, 其在溶液中仅部分电离生成  $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{OH}^-$ , 其碱性较弱, 因此对样品 SBA-15 表面硅羟基的去质子化作用显著弱于氢氧化钠, 导致其对增强颗粒间相互作用的贡献有限。此外,  $\text{NH}_4^+$ 因半径较大且与颗粒表面作用机制差异, 其促进颗粒团聚和桥接的效果不及  $\text{Na}^+$ 。同时, 氨水对样品 SBA-15 表面硅物种的溶解能力较差, 难以有效驱动颗粒重排和孔隙填充, 最终导致烧结产物的相对密度低于氢氧化钠溶液参与烧结得到的样品。当溶液的碱性降低直至中性时(去离子水), 去离子水仅能通过物理吸附作用, 在样品 SBA-15 表面形成水分子层, 缺乏化学驱动力来诱导颗粒团聚或化学键合。颗粒间依赖弱相互作用(范德华力、氢键等), 无法实现紧密堆积和结构重排。同时, 由于去离子水难以溶解样品 SBA-15, 导致“溶解-再沉淀”过程难以进行, 且去离子水难以进入样品 SBA-15 的介孔, 导致孔隙填充效率极低, 致使烧结体存在大量未消除的空隙, 密度为三者中最低。基于上述分析, 选用 5 mol/L 氢氧化钠溶液作为烧结辅助液相, 既能通过强碱环境实现硅羟基高效去质子化, 又能通过  $\text{Na}^+$ 的电荷平衡作用及硅物种“溶解-重排-再结晶”机制显著提升样品的相对密度, 同时充分诱导无定形二氧化硅向石英相转变。

为了研究烧结温度对冷烧结样品 SBA-15 相结构变化的影响机制, 在 400 MPa 载荷下, 采用 5 mol/L NaOH 作为辅助液相, 分别在 200、250、300  $^\circ\text{C}$ 和 350  $^\circ\text{C}$ 时保温 40 min, 冷烧结样品的 XRD 衍射峰如图 3a 所示, 当烧结温度为 200  $^\circ\text{C}$ 时, 冷烧结样品的 XRD 谱呈现宽峰特征, 表明样品此时仍具有非晶态结构。当烧结温度升至 250  $^\circ\text{C}$ 时, 样品中开始出现  $\alpha$ -石英相的特征峰(PDF 46-1045), 此时

代表非晶态的宽峰依然存在，表明烧结块体此时处于部分结晶状态。而当烧结温度达到 300 °C 时，样

品的 XRD 谱仅存在单一的代表  $\alpha$ -石英相的特征峰，表明此时材料已完全转变为  $\alpha$ -石英相。

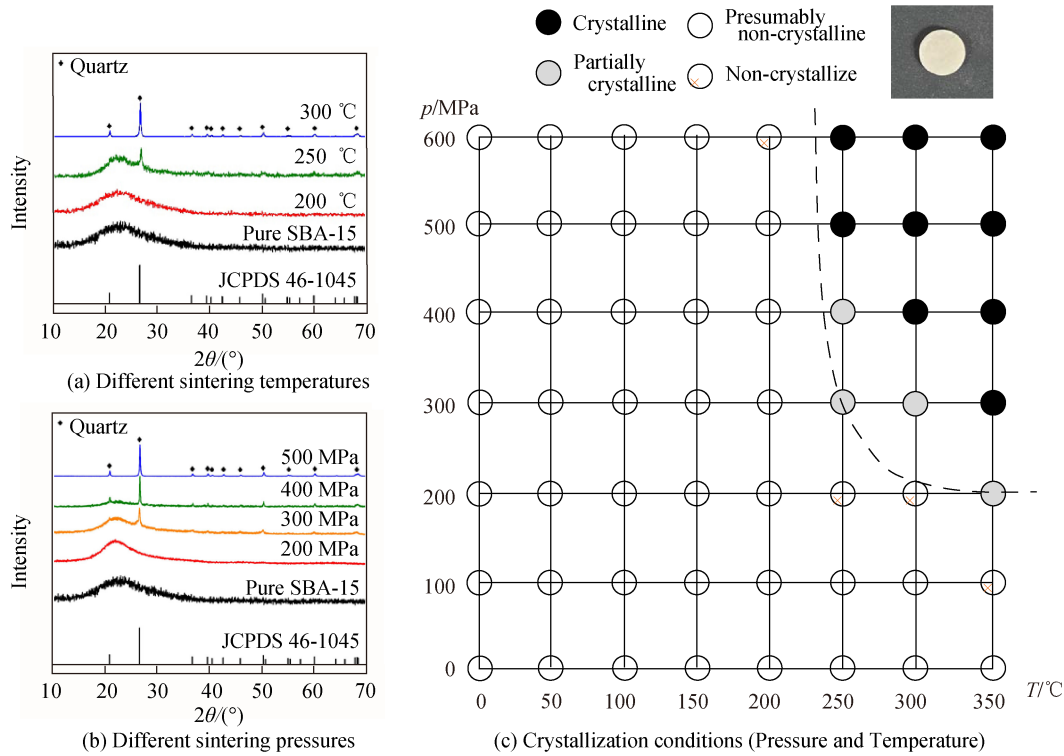


图 3 不同烧结温度和压力条件下，冷烧结块体的 XRD 谱及冷烧结样品 SBA-15 的相变条件  
Fig. 3 XRD results of cold-sintered samples at different temperatures and pressures, and phase transformation conditions of cold-sintered SBA-15 sample

为研究烧结压力对冷烧结样品 SBA-15 相转变的影响机制，同样保持其他烧结参数不变的条件下，改变烧结压力(200~600 MPa)，进行冷烧结样品 SBA-15。烧结后的样品的 XRD 谱如图 3b 所示，200 MPa 压力下烧结的块体仍为非晶态；当压力增至 300 MPa 时，开始出现代表低温石英相的特征峰，但依然存在非晶态宽峰；当压力达到 400 MPa 及以上时，非晶态宽峰逐渐减弱，代表着结晶相的特征峰变得更加显著，表明随着压力增加，烧结块体逐渐从非晶态转变为  $\alpha$ -石英相。

因此无定形氧化硅的非晶-晶体相转变行为呈现显著的温度和压力依赖性。如图 3c 所示，在 200 °C 烧结温度下，压力  $\leq 600$  MPa 时均未观察到结晶现象。当温度升至 250 °C 时， $\alpha$ -石英相在 300 MPa 压力下开始形成，400 MPa 时呈现部分结晶状态，而  $\geq 500$  MPa 时则实现完全相变。烧结温度进一步提高至 300 °C 时，结晶起始压力降至 300 MPa 以下，完全转变压力降至 400 MPa；而当烧结温度升高到 350 °C 时，结晶起始压力进一步降低至 200 MPa，完全转变压力仅需  $\geq 300$  MPa。图 3c 中的结果清晰

地表明：在较高烧结压力( $\geq 200$  MPa)-较高的冷烧结温度( $\geq 250$  °C)区(图右上象限)呈现完全结晶态；低压或低温区(非图右上象限)保持非晶态；过渡区域则出现部分结晶现象。在结晶区域中，较高的压力有助于氧化硅颗粒间的紧密接触和原子扩散，适中的温度为原子的迁移和重排提供了足够的能量，使氧化硅能够形成规则的晶体结构，所以出现结晶相。在部分结晶区域中，压力和温度条件处于一个过渡状态，部分原子有足够能量和条件进行结晶排列，但另一部分原子由于各种因素限制未能完成结晶，从而出现部分结晶的情况。在不结晶区域中，压力和温度较低，原子缺乏足够的能量进行迁移和重排，难以形成规则的晶体结构，不会结晶。

图 4 为不同温度下冷烧结块体样品 SBA-15 的断面 SEM 照片。结果表明，烧结温度对材料的微观结构具有显著影响。在 200 °C 烧结温度下得到的块体断面无显著晶界结构，未出现结晶现象，且断面存在清晰的孔隙缺陷，表明材料相对密度较低；当烧结温度升至 250 °C 时，样品断面开始出现部分结晶颗粒，但仍存在一定孔隙；而当烧

结温度达到 300 °C 时, 晶界结构十分清晰, 且晶粒均匀, 断面中几乎不存在可观测的孔隙缺陷, 表明材料已达到较高的致密化程度。这一变化过程归因于原子扩散速率随温度的变化。在 200 °C 和 250 °C 时, 温度较低, 原子扩散速率较低, 导致颗

粒间颈部生长受限, 孔隙难以充分填充, 因而材料致密化程度较低。而当温度升至 300 °C 时, 原子获得足够的扩散能, 能够有效迁移至颗粒颈部区域, 促进孔隙闭合, 最终形成致密结构, 提高块体密度。

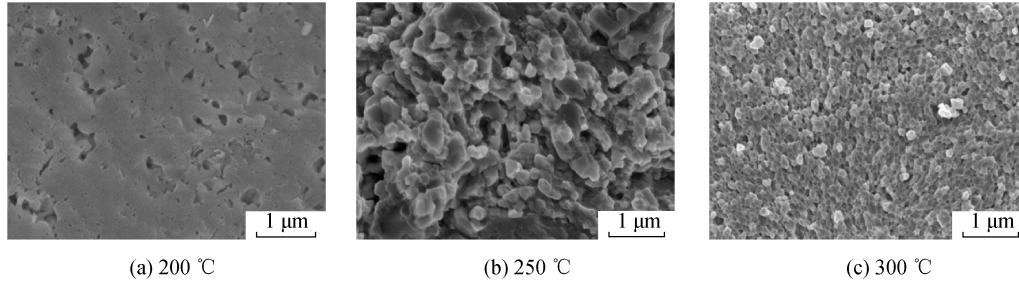


图 4 不同烧结温度下冷烧结无定形二氧化硅的断面 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of fracture surface of cold-sintered amorphous silica at different sintering temperatures

图 5 为不同压力下制备得到的冷烧结块体样品 SBA-15 的断面形貌。在 200 MPa 压力下烧结的样品呈现无明显晶界结构的非晶态特征, 断面存在显著孔隙结构, 导致材料密度较低; 当压力增加至 300 MPa 时, 开始出现一定量的晶界结构, 且部分颗粒逐渐呈现规则的形貌, 表明此时样品 SBA-15 部分结晶; 当压力进一步增大到 400 MPa 条件下, 结晶相分布更加均匀; 而当压力增大到 500 MPa 时, 晶界结构十分清晰, 晶粒呈现规则的形貌, 几乎不含孔隙缺陷。在 200~600 MPa 压力范围内, 烧结压力通过机械压缩作用促进颗粒重排, 辅助中间液相、空气被排除从而使得孔隙闭合, 同时增强硅氧键结合强度, 进而大幅度提高块体的相对密度。

### 2.3 冷烧结块体力学性能及分析

采用显微维氏硬度仪对采用不同液相辅助烧结得到的样品进行测试, 图 6a~图 6d 分别为不同液相辅助下烧结后的样品的典型压痕形貌。由图 6e 可见, 烧结辅助液相相对材料力学性能具有显著影响, 未使用烧结辅助液相的样品表现出最低的维氏硬度和杨氏模量, 去离子水辅助烧结使样品的硬度和模量均得到一定程度的提升, 采用 5 mol/L NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 时性能进一步提高, 而 5 mol/L NaOH 溶液辅助烧结的样品获得最高的硬度和杨氏模量 ( $H_V=5.1$  GPa,  $E=67.8$  GPa)。如图 6f 所示, 断裂韧性和抗弯强度呈现相同趋势, 5 mol/L NaOH 辅助烧结样品获得最高断裂韧性  $[(0.98\pm 0.1) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}]$  和抗弯强度  $[(58\pm 7) \text{ MPa}]$ , 5 mol/L NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 组次之  $[K_{IC}=(0.68\pm 0.07) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}, 43 \text{ MPa}]$ , 去离子水组和无辅助液相组均低于  $0.60 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}, 35 \text{ MPa}$ 。

这种断裂韧性和抗弯强度的差异源于样品 SBA-15 微观形貌和晶相的演变, 无液相参与烧结的样品抗弯强度和断裂韧性最低, 原因在于粉体未能发生烧结作用, 从而导致样品具有过高的孔隙率, 直接导致了极低的力学性能。即使有去离子水参与烧结, 但由于去离子水难以有效激活冷烧结中的“溶解-沉淀”过程, 仅仅通过促进样品 SBA-15 的颗粒重排优化了胚体的压实过程, 因此相较于无液相参与烧结的样品, 其力学性能的提升幅度有限。碱性的辅助液相更有利于样品 SBA-15 的冷烧结和相结构转变, NaOH 辅助烧结可以诱导样品 SBA-15 在烧结过程中完成非晶-石英相转变, 形成长程有序结构, 使得应力能较为均匀地在晶体中传递分散, 进

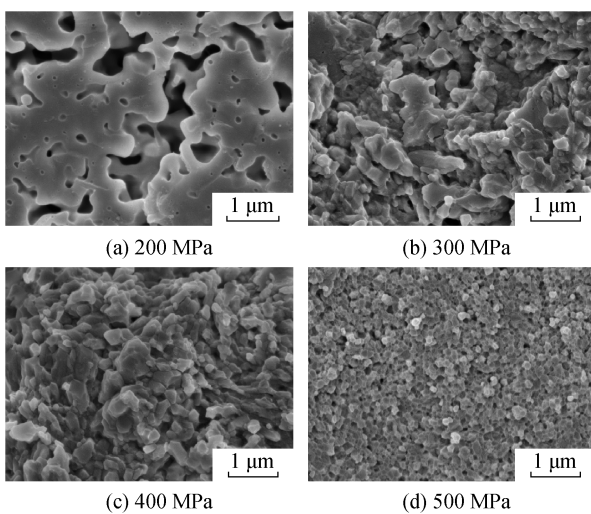


图 5 不同烧结压力下冷烧结无定形二氧化硅的断面 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of fracture surface of cold-sintered SiO<sub>2</sub> at different sintering pressures

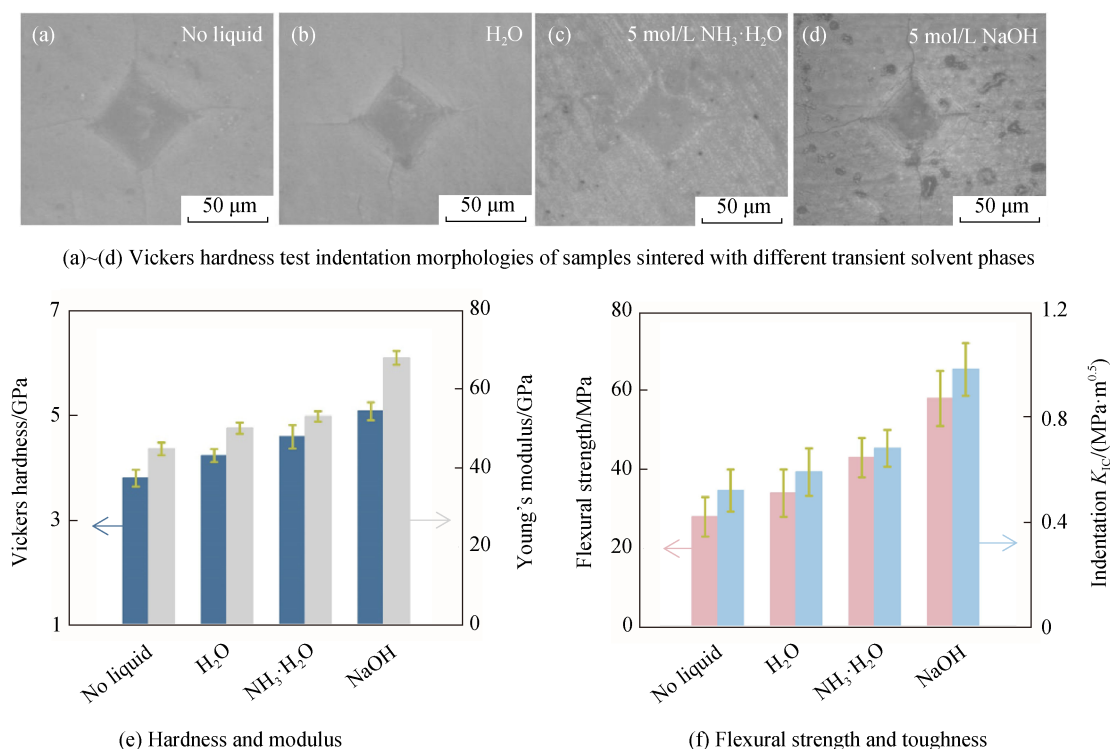


图 6 不同烧结辅助液相下冷烧结无定形二氧化硅的力学性能  
Fig. 6 Mechanical properties of cold-sintered amorphous silica with different sintering aids

而赋予陶瓷较高的强度和韧性。而非晶的二氧化硅，原子结构是无序的，缺乏有序的结构来有效传递和分散应力，样品受力时更容易出现局部应力集中，进而导致裂纹的产生或者样品的断裂，因此碱性的 NaOH 辅助烧结成的石英陶瓷具有更好的抗弯强度和断裂韧性。

### 3 结论

1) 强碱性的辅助液相在冷烧结过程中，通过促进 SBA-15 颗粒进行“溶解-沉积”过程，重构硅氧网络，结合 500 MPa 高压促进原子扩散，使样品 SBA-15 的非晶相完全转变为三方晶系  $\alpha$ -石英相，当辅助液相的碱性减弱，样品 SBA-15 的冷烧结程度会减低，例如采用中性或弱碱性介质(如水、氨水)仅实现样品 SBA-15 颗粒的物理压实，烧结现象不显著，同时无法诱导样品 SBA-15 完成非晶相-晶相的转变。研究表明，当 NaOH 的浓度  $\geq 3$  mol/L (300 °C, 500 MPa)，才能在烧结过程中激活无定形二氧化硅向石英相转变过程。

2) 在 NaOH 浓度一定的情况下，烧结压力和烧结温度共同决定了无定形二氧化硅能否向石英相转变，非晶相的相变临界参数为温度  $\geq 250$  °C 和压力  $\geq 200$  MPa，而在 300 °C，500 MPa 的烧结条件下，

可以制备出致密均匀的细晶结构，因此通过调控烧结温度和压力，可获得单一的石英相、非晶相或者石英相和非晶相共存的材料。

3) 无定形二氧化硅转变为石英相后，力学性能大幅提升，维氏硬度、杨氏模量以及断裂韧性分别提升了 30%、40% 以及约 110%。

#### 参考文献:

- [1] BOUVILLE F, STUDART A R. Geologically-inspired strong bulk ceramics made with water at room temperature[J]. Nat Commun, 2017, 8: 14655.
- [2] HU H F, WANG Q H, CHEN J, et al. Bioprocessing-inspired cold sintering of amorphous calcium carbonate[J]. J Am Ceram Soc, 2025, 108(11): e20682.
- [3] GUO J, GUO H Z, BAKER A L, et al. Cold sintering: A paradigm shift for processing and integration of ceramics[J]. Angew Chem, 2016, 128(38): 11629-11633.
- [4] GUO H Z, GUO J, BAKER A, et al. Hydrothermal-assisted cold sintering process: A new guidance for low-temperature ceramic sintering[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(32): 20909-20915.
- [5] SI M M, LI X Y, FU C L, et al. Cold sintering assisted processing of Mn-Zn ferrites[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(14): 6145-6153.
- [6] WANG X, ZHANG H X, YU X, et al. Effects of water on cold-sintered highly dense dicalcium phosphate anhydrous bioceramic using its hydrate[J]. J Am Ceram Soc, 2024, 107(7): 4631-4640.
- [7] XV W, LI X Y, WANG H, et al. Cold sintered semiconducting composites through integrating 2D MXene into the grain boundaries of

- Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dielectric ceramic[J]. Appl Phys Lett, 2025, 127(2): 021903.
- [8] LI L, HONG W B, YANG S, et al. Effects of water content during cold sintering process of NaCl ceramics[J]. J Alloys Compd, 2019, 787: 352–357.
- [9] HAO J Y, GUO J, ZHAO E D, et al. Grain size effect on microwave dielectric properties of Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> ceramics prepared by cold sintering process[J]. Ceram Int, 2020, 46(17): 27193–27198.
- [10] GAO J, DING Q, YAN P, et al. Direct cold sintering of translucent gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(6): 4225–4231.
- [11] LUO L H, XU C S, ZHOU H P. Zinc silicate-alpha-quartz-borosilicate glass composite for high frequency ceramic multilayer parts [M]//GONG J, PAN W. High-Performance Ceramics 2001, Proceedings. 2002: 23–26.
- [12] MAKAROV V F, MURATOV K R, ABLYAZ T R, et al. Precision Machining of Silicon Substrates [C]//2nd International Telecommunication Conference on Advanced Micro- and Nanoelectronic Systems and Technologies, Moscow, Russia, 2017: 012009.
- [13] SAEED A, ADEWUYI S O, AHMED H A M, et al. Electrical and dielectric properties of the natural calcite and quartz[J]. Silicon, 2022, 14(10): 5265–5276.
- [14] CAMPAÑA C, MÜSER M H, TSE J S, et al. Irreversibility of the pressure-induced phase transition of quartz and the relation between three hypothetical post-quartz phases[J]. Phys Rev B, 2004, 70(22): 224101.
- [15] DMITRIEV S V, YAJIMA M, MAKITA Y, et al. Simulation of pressure induced phase transition and modulated structures of quartz[J]. Prog Theor Phys Suppl, 2000, 138: 243–244.
- [16] FUKUHARA M, SAMPEI A. Effects on high-temperature-elastic properties on  $\alpha$ -/ $\beta$ -quartz phase transition of fused quartz[J]. J Mater Sci Lett, 1999, 18(10): 751–753.
- [17] 吴也 陈星 黄海军. 高压下  $\alpha$ -石英和柯石英的相变行为[J]. 高压物理学报, 2021, 35(1): 10–17.
- WU Ye, CHEN Xing, HUANG Haijun. Chin J High Press Phys, 2021, 35(1): 10–17.
- [18] YAMASAKI N, YANAGISAWA K, NISHIOKA M, et al. A hydrothermal hot-pressing method: Apparatus and application[J]. J Mater Sci Lett, 1986, 5(3): 355–356.
- [19] KANG S L, ZHAO X T, GUO J, et al. Evolution from transparent SiO<sub>2</sub> glass to ceramics enabled by cold sintering with a transient chemistry: H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>[J]. Scr Mater, 2023, 233: 115522.
- [20] NDAYISHIMIYE A, TSUJI K, WANG K, et al. Sintering mechanisms and dielectric properties of cold sintered (1-x)SiO<sub>2</sub>-xPTFE composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(15): 4743–4751.
- [21] ZHENG J C, DENG M, DUAN J J, et al. Fabrication of nanocrystalline SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> glass-ceramic via a high-pressure cold sintering process[J]. Ceram Int, 2024, 50(9): 14376–14384.
- [22] YAMAGUCHI K, LEE G, HASHIMOTO S. Cold sintering of SiC ceramics with the assistance of amorphous SiO<sub>2</sub> surface layer[J]. Ceram Int, 2022, 48(24): 37362–37369.
- [23] LIN C, TAO K, YU H B, et al. Enhanced catalytic performance of molybdenum-doped mesoporous SBA-15 for metathesis of 1-butene and ethene to propene[J]. Catal Sci Technol, 2014, 4(11): 4010–4019.
- [24] HERNANDEZ RUIZ K, MUSTAFA T, YAN P, et al. Highly ordered mesoporous 1T' MoTe<sub>2</sub>/m-SiO<sub>2</sub> composite as efficient microwave absorber[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2022, 336: 111894.

#### 作者贡献声明:

司明明: 提出研究方向, 设计、完善论文框架, 撰写、修订论文, 实验测试与数据分析, 提供经费支持;

颜鹏: 绘制图表, 参与数据分析与论文撰写, 实验测试与数据分析;

范宇驰: 完善论文框架, 修订论文, 提供经费支持, 项目指导和管理;

江莞: 完善论文框架, 修订论文, 提供经费支持;

逮紫阳: 实验测试与数据分析;

曾鑫强: 实验测试与数据分析;

丁奇: 实验测试与数据分析。

## Amorphous-to-Crystalline Phase Transition in Cold-Sintered $\alpha$ -Quartz Ceramics

SI Mingming<sup>1,2</sup>, YAN Peng<sup>1,2</sup>, LU Ziyang<sup>1,2</sup>, ZENG Xinqiang<sup>1,2</sup>, DING Qi<sup>1,2</sup>, FAN Yuchi<sup>1,2</sup>, JIANG Wan<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

### Extended Abstract

**Introduction** Quartz ceramics (SiO<sub>2</sub>) possess unique properties such as low thermal expansion, excellent chemical stability, and outstanding dielectric performance, making them widely used in semiconductor manufacturing, optoelectronic devices, and high-frequency electronic components. Traditional sintering of quartz ceramics typically requires temperatures above 1000 °C, which inevitably induces polymorphic transformations from  $\alpha$ -quartz to  $\beta$ -quartz or cristobalite, hindering the preparation of single-phase  $\alpha$ -quartz ceramics. Recently, the cold sintering process (CSP) has emerged as a promising low-temperature densification route for ceramics, utilizing transient liquid phases to induce “dissolution–precipitation” or interfacial reaction mechanisms. However, for low-solubility ceramics such as quartz, CSP often fails to achieve full densification and crystallization due to insufficient dissolution kinetics and weak interfacial reactivity. The critical scientific problem addressed in this work is how to effectively trigger the amorphous-to-crystalline phase transition of low-solubility quartz at low temperature, thereby enabling the preparation of dense  $\alpha$ -quartz ceramics.

This study systematically investigates the cooperative effects of transient solvent alkalinity, sintering temperature, and uniaxial pressure on the amorphous-to- $\alpha$ -quartz phase transition during CSP. A transient alkaline liquid phase is introduced to regulate interfacial reactions and crystallization kinetics, aiming to provide a theoretical basis and technical strategy for the low-temperature processing of low-solubility ceramics.

**Methods** Amorphous mesoporous silica (SBA-15) powders were used as the starting material. The powders were homogeneously mixed with different transient solvent phases: deionized water (neutral),  $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (weak alkaline), and NaOH solutions of varying concentrations ( $0.5\text{--}10.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , strong alkaline). Approximately 0.4 g of powder was thoroughly ground with the liquid phase in a mortar and then loaded into a 10 mm diameter steel die. Uniaxial pressures ranging from 200 MPa to 600 MPa were applied, while the sintering temperature was varied between 200 °C and 350 °C. Heating was conducted at a rate of  $15 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  and held for 40 min at the target temperature. After natural cooling, the sintered pellets were mechanically polished for further characterization.

The density of the cold-sintered ceramics was calculated by dimensional and weight measurements using a vernier caliper and electronic balance, and relative density was determined based on the theoretical density of quartz ( $2.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Phase composition and structural evolution were analyzed using X-ray diffraction (XRD, Cu K $\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ , 50 kV, 100 mA, scanning range  $10^\circ\text{--}90^\circ$ , step size 0.01). Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR) was used to identify bonding characteristics and confirm phase transitions. Microstructural evolution and fracture features were observed by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The mechanical properties of the sintered ceramics were evaluated by Vickers hardness tests (3 kgf load, 10 s dwell), flexural strength using the modified small punch (MSP) method, and fracture toughness ( $K_{\text{IC}}$ ) calculated by the Anstis equation. Poisson's ratio and Young's modulus were determined by ultrasonic measurements.

This experimental design allows for a systematic investigation of how transient solvent alkalinity, temperature, and pressure cooperatively affect densification and amorphous-to-crystalline transformation during CSP of quartz.

**Results and discussion** The phase composition of the sintered bodies was strongly influenced by the type and concentration of transient solvent. Without a liquid phase or with neutral water, the sintered samples remained largely amorphous and exhibited low relative density ( $\sim 80\%$ ). Weak alkaline  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  increased compaction and relative density ( $\sim 92\%$ ) but failed to trigger phase transformation. In contrast, strong alkaline NaOH solutions ( $\geq 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) effectively promoted the dissolution of Si-OH surface species, forming soluble silicate intermediates. These intermediates subsequently underwent reprecipitation and recrystallization under external pressure and temperature, leading to complete transformation into  $\alpha$ -quartz at 300 °C and 500 MPa. XRD and FTIR confirmed the disappearance of the amorphous broad peak and the emergence of  $\alpha$ -quartz characteristic double peaks at  $798 \text{ cm}^{-1}$  and  $778 \text{ cm}^{-1}$ , indicating a complete amorphous-to- $\alpha$ -quartz transition.

A clear alkalinity-dependent phase transition sequence was identified: amorphous  $\rightarrow$  keatite ( $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ )  $\rightarrow$  keatite + stishovite ( $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )  $\rightarrow$  keatite +  $\alpha$ -quartz ( $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )  $\rightarrow$   $\alpha$ -quartz ( $\geq 5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Simultaneously, relative density increased from 71% (no solvent) to 95.7% ( $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ ). SEM revealed that strong alkalinity produced well-defined grain boundaries and uniform microstructures, while weak or neutral conditions resulted in porous, poorly bonded networks.

The phase transition was also sensitive to sintering temperature and pressure. At 200 °C, no crystallization occurred even at 600 MPa. Crystallization initiated at 250 °C and 300 MPa, and complete  $\alpha$ -quartz formation occurred at  $\geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $\geq 400 \text{ MPa}$ . Increasing pressure facilitated particle rearrangement, pore elimination, and enhanced atomic diffusion at the interface, accelerating phase transition. A comprehensive temperature-pressure-phase diagram was established, clearly delineating the non-crystalline, partially crystalline, and fully crystalline regions.

Mechanical properties were strongly correlated with microstructure and phase composition. The  $\alpha$ -quartz ceramics cold-sintered with  $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$  exhibited a Vickers hardness of 5.1 GPa, Young's modulus of 67.8 GPa, fracture toughness of  $0.98 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , and flexural strength of  $(58 \pm 7) \text{ MPa}$ . These values represent increases of 30%, 40%, and 110% in hardness, modulus, and toughness, respectively, compared to the amorphous samples. The enhanced mechanical properties are attributed to the formation of well-bonded crystalline interfaces that enable efficient stress transfer and crack deflection, unlike the disordered amorphous structure.

**Conclusions** This work demonstrates a controllable strategy to induce amorphous-to- $\alpha$ -quartz transformation in low-solubility silica ceramics through the regulation of transient solvent alkalinity during cold sintering. By introducing strong alkaline NaOH solutions ( $\geq 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), the activation energy for crystallization can be significantly reduced, enabling complete transformation at 300 °C under 500 MPa. The critical crystallization threshold was identified at 250 °C and 200 MPa, and a detailed temperature-pressure-phase diagram was established to illustrate the transition pathways. The resulting ceramics achieved a relative density above 95% and exhibited excellent mechanical performance, including a Vickers hardness of 5.1 GPa, Young's modulus of 67.8 GPa, fracture toughness of  $0.98 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , and flexural strength of  $(58 \pm 7) \text{ MPa}$ . These results clearly indicate that alkaline regulation during CSP not only enables precise control of phase structure but also produces dense, mechanically robust  $\alpha$ -quartz ceramics at dramatically reduced sintering temperatures. This approach provides both fundamental insights and practical guidance for the low-energy fabrication of advanced low-solubility ceramic components.

**Keywords** cold sintering process; quartz ceramics; mechanical properties;  $\alpha$ -quartz phase transformation