

低温快速制备具有雷达/红外双模传输特性的莫来石陶瓷

崔楷敏, 李端, 曾雷, 彭江山, 王衍飞, 刘荣军

(国防科技大学空天科学学院 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073)

摘要: 随着高速飞行器技术的快速发展, 对极端环境下兼具雷达透波与红外传输功能的材料提出迫切需求。莫来石陶瓷因具有优异的高温力学性能、介电性能及一定的红外透明性, 成为理想候选材料之一。然而, 莫来石陶瓷的传统制备方法温度高、工艺复杂, 限制了其实际应用。本研究开发了一种低成本、短周期的莫来石陶瓷低温制备方法, 选用高活性廉价多孔原料, 采用放电等离子烧结(SPS)技术, 利用介孔结构坍塌释放高活性表面与 SPS 场效应的协同作用, 在 1200 °C 下实现莫来石陶瓷的一步快速烧结制备, 显著降低烧结温度和缩短制备周期。深入研究了烧结工艺参数对陶瓷的微结构、力学性能、介电性能以及红外传输性能的影响。1200 °C、70 MPa、升温速率 100 °C·min⁻¹ 条件下制备陶瓷密度可达 3.06 g·cm⁻³, 孔隙率低至 1.6%; 弯曲强度达 152.9 MPa, 弯曲模量达 87.1 GPa。较高的机械压力促使莫来石晶粒由针状向短柱状转变, 断裂模式由沿晶断裂过渡为穿晶断裂, 从而获得优异的力学性能; 在 8~16 GHz 波段的平均介电常数为 6.77 且呈现出良好的稳定性, 损耗角正切值为 4.7×10^{-4} , 透波率高于 70%, 这得益于陶瓷烧结后的残余气孔显著降低了介电极化。同时, 近红外波段透过率达 45.11%, 在雷达/红外双模透波材料领域展现出良好的应用前景。

关键词: 莫来石陶瓷; 放电等离子烧结; 低温制备; 介电性能; 红外透过率

中图分类号: TB32

文献标志码: A

Rapid Low-Temperature Fabrication of Mullite Ceramics with Dual-Mode Radar/Infrared Transmission Characteristics

CUI Kaimin, LI Duan, ZENG Lei, PENG Jiangshan, WANG Yanfei, LIU Rongjun

(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Rapid development of high-speed aircraft technology poses an urgent demand for materials capable of integrating radar wave transmission and infrared transmission under extreme environments. Mullite ceramics have emerged as a promising candidate materials due to their excellent high-temperature mechanical properties, dielectric properties, and inherent infrared transparency. However, the traditional preparation methods of mullite ceramics typically require high sintering temperature and involve complex processes, which limit their practical applications. In this work, one-step rapid sintering of mullite ceramics at 1200 °C was successfully achieved by utilizing highly active, low-cost porous raw materials and spark plasma sintering (SPS) technology, significantly reducing the sintering temperature and shortening the preparation cycle. This process relies on the synergistic effect between the high-active surfaces released by mesoporous structure collapse and the SPS field effect, thereby developing a low-cost, short-cycle, and low-temperature preparation process. The effects of sintering process parameters on the microstructure, mechanical properties,

收稿日期: 2025-12-10; 收到修改稿日期: 2026-01-08; 网上出版日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 重点实验室基金(6142907240101); 国家自然科学基金(52172078); 湖南省科技创新计划(2023RC3024)

Key Laboratory Fund (6142907240101); National Natural Science Foundation of China (52172078); Hunan Province Science and Technology Innovation Program (2023RC3024)

作者简介: 崔楷敏(2000-), 女, 硕士研究生. E-mail: 1850712227@qq.com

CUI Kaimin (2000-), female, Master candidate. E-mail: 1850712227@qq.com

通信作者: 李端, 副研究员. E-mail: duan_li_2016@163.com

LI Duan, associate professor. E-mail: duan_li_2016@163.com

dielectric properties, and infrared transmission properties of the ceramics were investigated in depth. Under the conditions of 1200 °C, 70 MPa and a heating rate of 100 °C·min⁻¹, the prepared ceramics exhibit a density of up to 3.06 g·cm⁻³ and a porosity as low as 1.6%; the flexural strength reaches 152.9 MPa and the flexural modulus is 87.1 GPa. The high mechanical pressure promotes the transformation of mullite grains from acicular to short columnar, and the fracture mode transitions from intergranular to transgranular, endowing the ceramics with excellent mechanical properties. In the 8-16 GHz band, the average dielectric constant is 6.77 with good stability, the dielectric loss tangent (tanδ) is 4.7×10⁻⁴, and the wave transmittance exceeds 70%, which is attributed to the significant reduction in dielectric polarization caused by the residual pores in the sintered ceramics. Meanwhile, the transmittance in the near-infrared (NIR) band reaches 45.11%, demonstrating promising application prospects in the field of radar/infrared dual-mode wave-transparent materials.

Key words: mullite ceramics; spark plasma sintering; low-temperature preparation; dielectric properties; infrared transmittance

莫来石陶瓷因其抗蠕变、高温强度、低热膨胀及红外透明等特性, 已成为高温工业与新兴技术领域的关键材料^[1-4]。其应用范围涵盖传统窑炉内衬^[5-6]、航空发动机与制动盘等现代装备^[7], 并在电子封装^[8-9]、红外窗口^[10]及高温烟气过滤^[11-14]等功能领域展现出广阔的应用前景。

莫来石(化学式 3Al₂O₃·2SiO₂, 缩写为 A₃S₂)是 Al₂O₃-SiO₂ 体系中的稳定氧化物, 氧化铝含量为 72%~78%(质量分数), 熔点约为 1850 °C, 密度约为 3.16 g·cm⁻³, 热导率较低(1000 °C时 λ=3.83 W·m⁻¹·K⁻¹), 热膨胀系数为(4.0~5.5)×10⁻⁶ K⁻¹, 且具备优异的高温力学性能。目前, 莫来石粉体的制备方法主要有溶胶-凝胶法^[15]、共沉淀法^[16-17]和水热法^[18]等, 粉体后续再通过马弗炉烧结^[19-21]、微波烧结^[22-23]等方式制备莫来石陶瓷, 其中多孔结构主要通过造孔^[24]、发泡^[12,25]以及冷冻干燥^[26-27]等方法构筑。Liu 等^[19]以光伏硅废料为硅源, 引入钼酸铵作为催化剂, 将莫来石反应温度从 1100 °C降至 900 °C, 制备出具有珊瑚状结构的多孔莫来石陶瓷, 其抗弯强度达 52.83 MPa, 孔隙率为 41.78%, 在利用废物的同时降低了生产成本。Guo 等^[15]结合溶胶-凝胶与相分离技术, 制备出具有大孔-介孔分级结构的莫来石整体材料, 利用聚环氧乙烷调控孔结构, 并在 1100 °C以上获得完整莫来石晶相。溶胶-凝胶法虽可降低制备温度, 但存在工艺繁琐, 制备周期长等问题。Akpınar 等^[22]采用微波加热除聚氨酯海绵模板, 与传统烧结相比, 获得的莫来石转变比例更高以及晶粒尺寸更小, 并将制备时间从 17 h 缩短至 7 h, 但制备温度较高(1600 °C)。上述方法在致密化效率及力学-功能一体化方面仍存在局限, 亟需新型烧结工艺以突破性能瓶颈。

放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering, SPS)是

一种场辅助烧结技术, 因具有升温速度快、烧结时间短且能够限制晶粒长大等优点, 在制备高致密度、细晶粒陶瓷方面表现出显著优势^[28-30]。然而, 传统粉体在 SPS 过程中常因颗粒间接触不良、烧结活性低等问题, 导致烧结温度偏高或致密度不足, 限制了其广泛应用^[31-33]。介孔材料因具有高比表面积、规则孔道结构及良好的表面活性, 近年来在催化、吸附、能源存储等领域受到广泛关注^[34-35]。例如, Li 等^[36]以 Co 掺杂的 MCM-48 介孔分子筛为原料, 在 1100 °C下无造孔剂烧结制备出多孔二氧化硅陶瓷, 介孔骨架的高比表面积与 Co 的晶核催化作用协同降低了致密化能垒并诱导结晶, 有效构筑了连通孔隙, 从而获得低密度(1.21 g·cm⁻³)与超低介电常数(2.59)。Yu 等^[37]通过非水解溶胶-凝胶法合成介孔堇青石粉, 利用其高比表面积及孔壁瞬时坍塌效应, 在 1325 °C无压烧结下实现完全致密化, 相对密度达 99%, 抗弯强度达 168 MPa, 显著优于常规粉体。Fang 等^[38]采用高活性介孔 Y₂O₃ 粉体, 在 1140 °C、60 MPa、5 min 的 SPS 条件下获得相对密度 99.9%的透明陶瓷, 证实介孔结构坍塌瞬间释放的高活性表面与纳米颗粒可显著降低烧结能垒。此外, Henning 等^[39]使用有序介孔 COK-12 粉体进行 SPS, 其高比表面积与纳米级孔壁提供了额外表面驱动力, 促使硅氧网络提前缩合并形成牢固烧结颈, 最终在无造孔剂条件下获得孔隙率 50%~82%、抗弯强度高达 49 MPa 的块体材料。综上所述, 介孔结构不仅能提高粉体的烧结活性, 还能在 SPS 过程中促进颗粒间的物质迁移与界面结合, 从而在不添加烧结助剂的条件下, 低温短时内同步实现致密化、晶粒细化与多级孔结构调控, 为高性能陶瓷的高效制备提供了可行路径。

本研究以低成本拟薄水铝石和分子筛作为原料,

利用其纳米粉体和介孔结构所赋予的高表面能与反应活性, 结合 SPS 技术, 实现莫来石陶瓷的低温快速制备, 系统探究了微结构与力学性能、介电性能、红外传输性能之间的内在关联。

1 实验方法

1.1 材料制备

采用 ZSM-5 分子筛(99%, 上海易恩化学试剂有限公司)和高纯拟薄水铝石(99%, 上海易恩化学试剂有限公司)作为原料, Al_2O_3 和 SiO_2 重量比 78:22 称量。两种粉体经粉末干混机中干法混合 10 h 后, 所得混合粉体直接进行 SPS。烧结工艺参数如表 1 所示。

1.2 材料表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Smartlab SE, Rigaku)表征原料及陶瓷样品的相组成和晶体结构, 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ 。利用扫描电子显微镜(SEM, Regulus 8100, Hitachi)观察陶瓷材料表面及断面的微观形貌。利用阿基米德排水法测试陶瓷样品的表观密度和开孔率。采用全自动比表面及孔隙度分析仪(BET, ASAP 2460, Micromeritics)测试原料的比表面积及孔结构。采用万能力学试验机(WDW3020)测定陶瓷的弯曲强度和弯曲模量, 试样尺寸为 $35\text{ mm}\times3\text{ mm}\times4\text{ mm}$ 。使用矢量网络分析仪(E8363C, Agilent)测试陶瓷的介电常数和损耗角正切值, 试样尺寸为 $\Phi50\text{ mm}\times2.45\text{ mm}$ 。采用紫外-可见-近红外分光光度计(Lambda 1050 , PerkinElmer)测试陶瓷的红外透过率, 试样尺寸为 $\Phi30\text{ mm}\times1\text{ mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 原料组成及微结构

本研究采用廉价的多孔拟薄水铝石和分子筛为原料, 通过 XRD 和 SEM 分析其组成、结构与微观形貌(图 1)。拟薄水铝石(化学式为 AlOOH)晶体结构属于正交晶系, 空间群为 CMCM(PDF 49-0133)(图 1(a))。其粉末呈疏松多孔状, 颗粒间通过范德华力和表面羟基($-\text{OH}$)的氢键作用团聚成“棉絮”状结构, SEM 照片显示其内部包含大量孔隙(图 1(b))。ZSM-5 型分子筛(化学式为 $(\text{Si}_{96}\text{O}_{192})(\text{H}_2\text{O})_{46.48}$)的晶体结构同样也属于正交晶系, 空间群为 PNMA(PDF 97-018-1868)(图 1(c)); 其微观形貌呈块状聚集态结构, 表面粗糙不平, 且附着少部分片层小颗粒(图 1(d))。

原料吸脱附测试结果如图 2 所示。拟薄水铝石的吸附曲线(图 2(a))在低压区吸附量急剧上升, 源于其结构内的微孔填充效应; 而高压区趋于平缓, 表明微孔饱和后无显著大孔吸附。由其孔径分布图(图 2(b))计算可得其比表面积为 $348.2\text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.3\text{ cm}^3/\text{g}$, 平均孔径为 3.8 nm , 孔径中值为 2.5 nm 。分子筛的吸附曲线(图 2(c))在高压区呈指数上升, 脱附支出现 H_3 型回滞环, 是片状颗粒非刚性聚集的标志性表现, 与 SEM 形貌中的片状结构相吻合, 其吸脱附曲线“无饱和平台+脱附陡降”的形态直接反映了材料中存在开放的狭缝孔与大孔-介孔混合结构。由孔径分布图(图 2(d))计算可得 ZSM-5 分子筛比表面积为 $20.0\text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.1\text{ cm}^3/\text{g}$, 平均孔径为 12.4 nm , 孔径中值为 3.8 nm 。

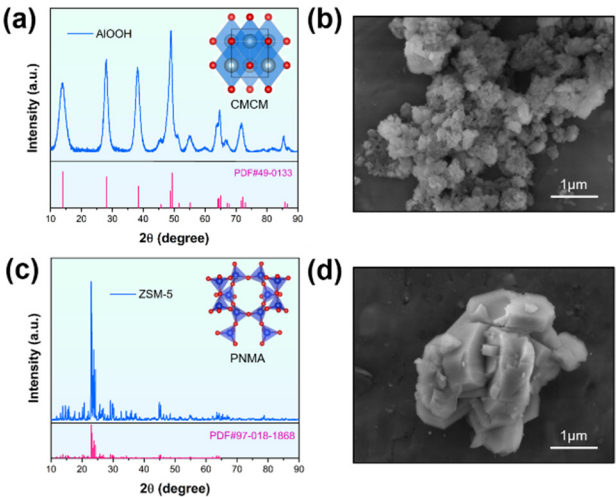


图 1 原料粉体的组成及微观形貌

Fig. 1 XRD patterns and SEM images of the raw powders (a, b)AlOOH; (c, d)ZSM-5

表 1 陶瓷的烧结工艺参数及对应密度与孔隙率

Table 1 Sintering parameters, density and porosity of ceramics

Num ber	Heat- ing rate/ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	Sintering tempera- ture/ $^{\circ}\text{C}$	Dwell time/ min	Pres- sure/ MPa	Den- sity/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Open poros- ity/ %
AS-1	300	1150	2	30	2.44	21.1
AS-2	300	1150	2	50	2.45	21.1
AS-3	300	1150	2	70	2.58	16.4
AS-4	300	1200	2	70	2.78	10.5
AS-5	200	1200	2	70	2.80	9.0
AS-6	100	1200	5	70	3.06	1.6

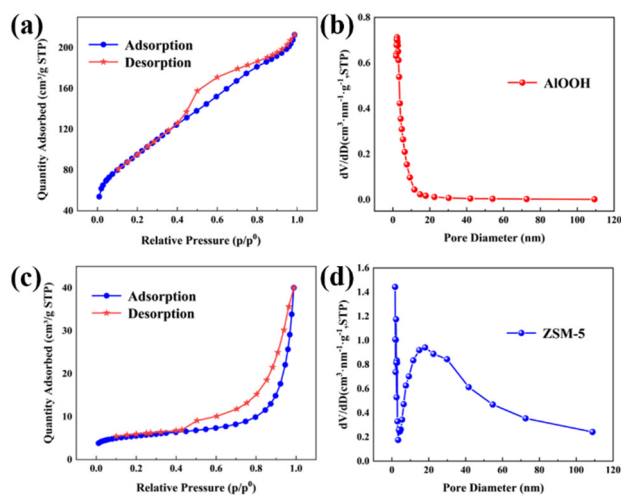


图2 原料粉体的 N₂ 吸脱附曲线及孔径分布图

Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of the raw powders

(a, b) AlOOH; (c, d) ZSM-5

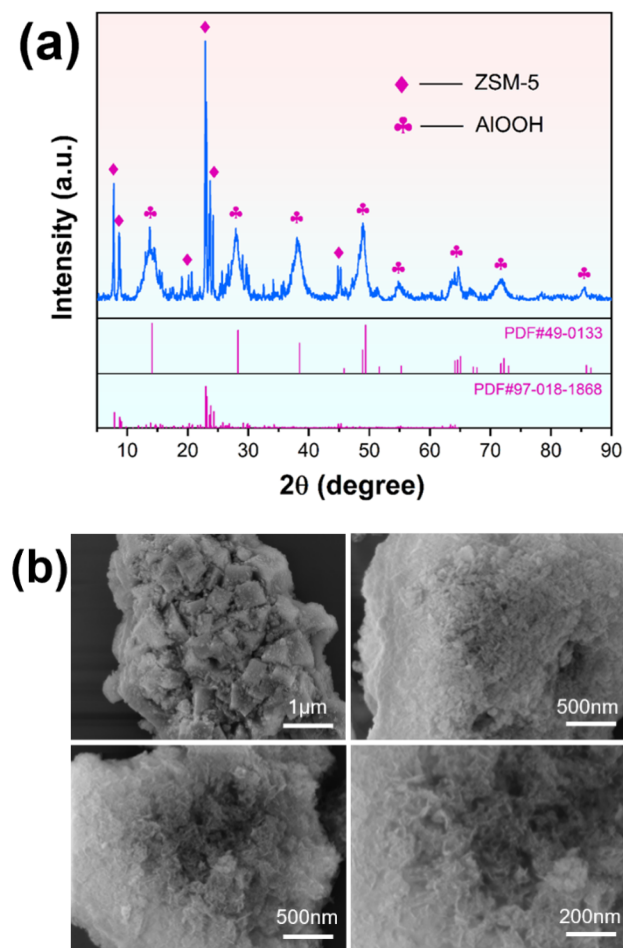


图3 原料干混所得原粉的 XRD 图谱(a)及 SEM 微观形貌 (b)

Fig. 3 XRD patterns (a) and SEM morphologies (b) of the dry-mixed raw powders

干混后原粉的 XRD 谱图(图 3(a))显示干混只是原料的简单混合,并未改变物相。SEM 图(图 3(b))可以看出干混后原粉发生了颗粒团聚,拟薄水铝石颗粒附着在分子筛颗粒表面,形成由片层颗粒堆叠构成的表面粗糙的疏松多孔结构,高倍率下观察可见大量的介孔结构。

2.2 莫来石陶瓷组成及微结构

烧结后陶瓷的物相分析如图 4 所示。1150 °C 烧结的陶瓷(AS-1、AS-2、AS-3)都以莫来石相(PDF 98-000-0319)为主相,存在第二相 Al₂O₃(图 4(a)),说明此烧结温度下,原料中的 Al₂O₃ 未能完全反应转变为莫来石。随着机械压力的不断增大(30~70 MPa), 2θ=16.3°衍射峰的半高宽(FWHM)变窄且强度逐渐增大,晶粒尺寸增大,说明增大机械压力促进晶粒之间接触和原料中多孔结构的坍塌,促进了烧结致密化。提高烧结温度(AS-4、AS-5、AS-6),第二相消失,获得纯相莫来石陶瓷(图 4(b)),说明该烧结温度下,原料中的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 能够完全反应转变为莫来石,且随着升温速率从 300 °C/min 降至 100 °C/min,莫来石的衍射峰逐渐增强,这是由于升温速率降低,烧结时间延长,陶瓷晶粒充分接触,孔隙减小,从而显著提高结晶度和致密化程度。原料中介孔结构的坍塌温度区间在 900~1100 °C,与莫来石相的形成温度范围高度重合。介孔结构坍塌释放大量高活性表面和纳米颗粒可显著降低莫来石相形成的活化能,促进 Al³⁺与 Si⁴⁺的反应;同时,坍塌增大了颗粒接触面积,加速了原子扩散和致密化进程,最终在相对较低(1200 °C)温度下一步烧结制备得到纯相莫来石陶瓷。

图 5 为不同 SPS 工艺参数烧结陶瓷的 SEM 图。SPS 得到的莫来石呈现针状晶粒形貌。随着机械压力的增大(AS-1~AS-3),晶粒尺寸也逐渐增大,晶粒形貌逐渐由针状转变为短柱状。随着升温速率降低(AS-4~AS-6),陶瓷晶粒间孔隙逐渐减小,致密度提高,与陶瓷的密度和开孔率数据相符(表 1)。当升温速率过快(如 300 °C/min)时,原料快速达到烧结温度,原子扩散时间不足,气孔来不及排出,易形成残余闭孔(如样品 AS-4);而当升温速率(如 100 °C/min)降低时,原料在中低温区间有更充足的时间进行原子扩散和结构重排,颗粒间的接触与融合更充分,介孔结构坍塌产生的活性表面能更有效地促进了致密化。

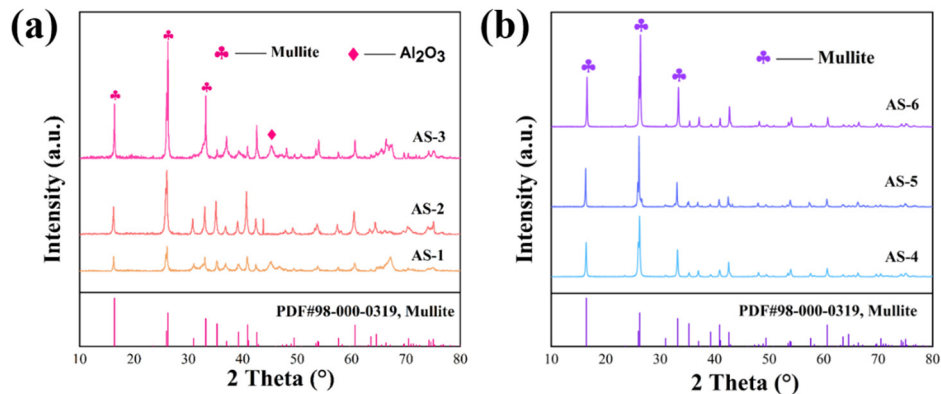


图 4 不同烧结参数制得莫来石陶瓷的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of the obtained mullite ceramics under different sintering parameters

(a) AS-1, AS-2, AS-3; (b) AS-4, AS-5, AS-6

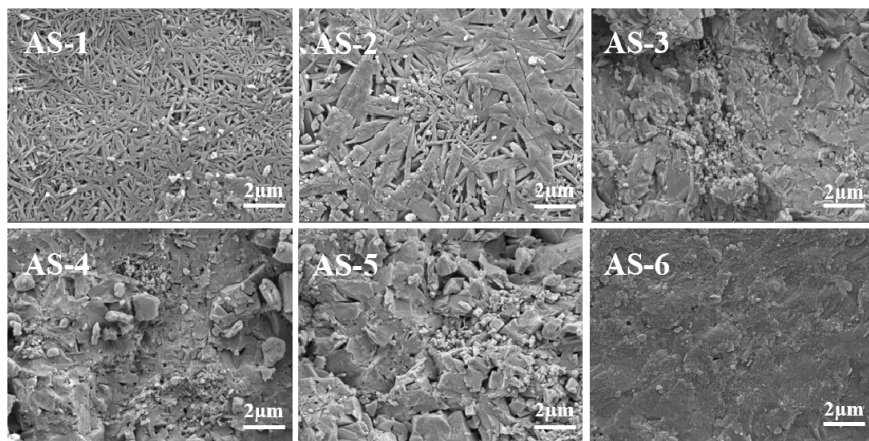


图 5 不同烧结工艺参数制得莫来石陶瓷的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of the obtained mullite ceramics under different sintering parameters

2.3 莫来石陶瓷的力学性能

对 SPS 陶瓷样品的力学性能测试结果如图 6 所示。图 6(a)所示的应力-应变曲线在线性弹性区后陡降, 呈现典型的脆性断裂。研究表明, 陶瓷的弯曲强度与晶粒长径比直接相关, 而模具压力增大可提高晶粒的长径比^[40]。当机械压力从 30 MPa 增至 50 MPa(AS-1 和 AS-2), 针状莫来石晶粒的长径比增大, 陶瓷的弯曲强度提高 56%, 弯曲模量提高 41%(图 6(b))。

由陶瓷的断口 SEM(图 6(c))可以看出, 样品断裂方式以穿晶断裂为主, 局部伴随沿晶断裂, 表明陶瓷晶粒强度高且晶界结合相对较强。升温速率降低(AS-5 和 AS-6), 晶粒明显粗化。针状莫来石互锁成三维网络, 即使在高孔隙率下仍保持连续固体骨架, 使裂纹扩展需绕过针状晶或拔出针状晶, 从而显著提高了断裂能^[41], 因此针状莫来石陶瓷具有较高的弯曲强度和弯曲模量, 样品 AS-6 的弯曲强度高达 152.9MPa, 弯曲模量可达 87.1GPa。

2.4 莫来石陶瓷的介电性能

雷达波在介质中的传播行为可用复介电常数 $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$ 描述, 其中实部 ϵ' 决定相位延迟与阻抗匹配, 虚部 ϵ'' 对应能量耗散, 二者共同决定损耗角正切 $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ 。宏观介电响应源于外场与材料微观极化单元的耦合, 可归纳为电子位移极化、离子位移极化及取向极化三种机制^[38-39]; 介电损耗则主要来源于电导损耗、缺陷偶极弛豫及本征晶格振动损耗^[40]。采用高 Q 腔法在 8~16 GHz 频段内测试莫来石陶瓷 AS-5 与 AS-6 的介电性能, 结果如图 7(a, b)所示。室温下测得 8~16 GHz 波段样品 AS-5 的介电常数 ϵ' 平均值为 5.85, 损耗角正切值 $\tan \delta$ 平均值为 5.3×10^{-4} , 其低介电特征可归因于莫来石晶体结构中 $[\text{AlO}_4]^-$ 、 $[\text{AlO}_6]^-$ 与 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 共顶角连接形成的三维刚性骨架。该骨架以高度共价的 Si-O 和 Al-O 键为主, 离子极化率显著降低; 同时强共价性使价电子云局域化, 抑制了电子位移与偶极转向极化, 从而协同降低 ϵ' 与 $\tan \delta$ 。AS-6 的介电常数 ϵ' 平

均值为

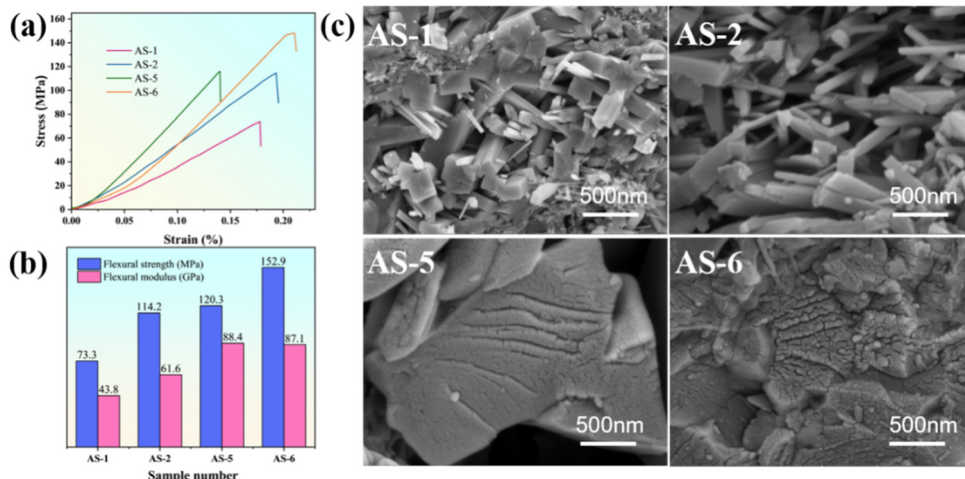


图 6 不同烧结工艺参数制得莫来石陶瓷的力学性能及断口形貌照片

Fig. 6 Mechanical characterization of the obtained mullite ceramics under different sintering parameters

(a) Stress-strain curves; (b) Flexural strength and modulus; (c) SEM images of fracture surfaces

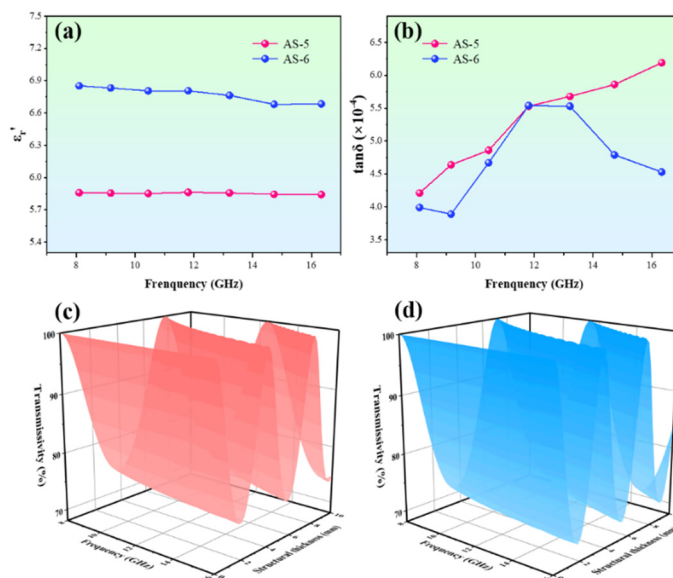


图 7 不同烧结工艺参数制得莫来石陶瓷的介电性能

Fig. 7 Dielectric properties of the obtained mullite ceramics under different sintering parameters

(a) ϵ' ; (b) $\tan \delta$; (c) microwave transmittance of AS-5 and (d) AS-6

6.77, 相比于 AS-5 略有提高, 主要源于开孔率由 9.0% 降至 1.6%(表 1), 致密度提升造成低 ϵ_r 空气相($\epsilon_r \approx 1$)体积分数减少。此外, 残余气孔、晶界等缺陷可作为弛豫中心引入额外介电损耗。AS-6 气孔尺寸细化, 缺陷浓度降低, 故相对于 AS-5, $\tan \delta$ 进一步下降至 4.7×10^{-4} (图 7(b))。频率由 8 GHz 升高至 16 GHz 过程中, ϵ' 变化率 $<0.2\%$, 表现出良好的频率稳定性; $\tan \delta$ 整体略微增大, 可能与高频电场加速缺陷处载流子迁移使电导损耗小幅增加有关。整体 $\tan \delta$ 仍维持在 10^{-4} 数量级, 介电性能优于传统铝硅酸盐透波材料。

将莫来石陶瓷视为单层平板材料, 基于垂直入射条件, 陶瓷的雷达波透过率可通过公式(1~4)计算[42~43]:

$$|T^2| = \frac{(1-R^2)}{(1-R^2)+4R^2 \sin^2 \varphi} \quad (1)$$

$$\varphi = \frac{2\pi d}{\lambda} (\epsilon_r - \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (2)$$

$$R = \frac{1-n}{1+n} \quad (3)$$

$$n = \frac{\epsilon_r \cos \theta}{(\epsilon_r - \sin^2 \theta)^{1/2}} \quad (4)$$

其中, R 为反射系数, n 为折射率, T 为雷达波透过率, φ 为电厚度, ϵ_r 为介电常数, d 为样品几何

厚度, λ 为电磁波波长, θ 为电磁波入射角(垂直入射时 $\theta=0$)。

图 7(c, d)给出了 AS-5 与 AS-6 陶瓷在 0~10 mm 厚度范围内的透波率随频率(8~16 GHz)变化曲线。当厚度一定时, 透波率随频率升高而降低, 这是与频率升高导致介电损耗增加有关(图 7(b)); 当频率一定时, 透波率随厚度增加呈现周期性变化。根据传输线理论^[44], 当材料厚度满足“半波长整数倍”条件时, 反射波相消、透射波相长, 透波率达到极大值。在 8~16 GHz 频段, 厚度 0~10 mm 范围内, 样品 AS-5 和 AS-6 的最低透波率分别高于 73%和 70%, 表明制备的莫来石陶瓷具有良好的电磁波传输性能, 满足航空航天领域对低损耗、高稳定电磁窗口的应用需求。

2.5 莫来石陶瓷的红外传输性能

莫来石陶瓷的红外透过率与化学组成及显微结构缺陷等因素有关, 其中气孔因折射率(约为 1)与莫来石陶瓷基体(约为 1.64)差异显著, 成为主导散射损耗的关键因素^[45-46]。当气孔直径远小于波长 λ 时, 会产生瑞利散射; 当气孔直径与波长 λ 相接近时, 则产生米氏散射^[47-48]。图 8 为厚度 1 mm 的陶瓷样品的紫外-可见-近红外透过曲线, 样品 AS-4 和 AS-5 的透过率趋近 0, 这是由于两样品相对密度低(<88%), 开孔率高(>9%), 内部存在大量气孔, 孔径 >500 nm, 且晶粒尺寸(~5 μm)与入射光波长相当, 共同构成强散射中心, 引起米氏散射, 导致陶瓷宏观不透光。

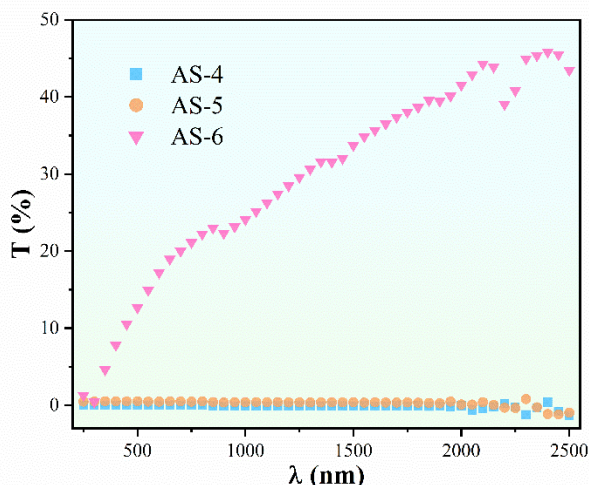


图 8 莫来石陶瓷的红外透过率曲线

Fig. 8 Infrared transmittance spectra of mullite ceramic samples

样品 AS-6 的致密度明显提高(相对密度约为 97%), 气孔率下降, 且晶粒尺寸较小, 烧结均匀,

对红外线产生的散射不大, 因而具有较高的红外透过率(最高可达 45.11%)。但样品中仍存在 200 nm 左右的气孔, 引起瑞利散射, 在一定程度上降低了红外透过率。气孔引起的散射损失可用瑞利散射来处理, 并可通过其散射系数(S)来计算红外透过率(t)^[49-50]:

$$S = \frac{32\pi^4 r^3 V}{\lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \quad (5)$$

$$t = I/I_0 = e^{-dS} \quad (6)$$

其中: r 为散射中心的半径 (取 0.1 μm), V 为散射中心的体积含量 (即孔隙率, 取 3%), λ 取 2 μm , n 取 1.64, t 为陶瓷的红外透过率, d 为样品的厚度 (取 1 mm), I 为透过光强, I_0 为初始光强。

由公式(5)计算可得, 在 2 μm 波长处样品 AS-6 的散射系数(S)为 0.7571 mm^{-1} , 进而由公式(6)计算可得样品 AS-6 的红外透过率(t)为 46.9%, 高于实际测量结果(45.11%), 这是由于陶瓷的实际红外透过率除了受气孔的散射影响外, 还与第二相杂质、晶界结构、表面粗糙度等诸多因素有关。后续研究可通过烧结致密化、晶界净化与表面精密抛光等多尺度协同策略, 系统消减气孔、杂质及界面散射源, 实现透光率的综合提升。

3 结论

本研究以廉价多孔拟薄水铝石和 ZSM-5 分子筛为原料, 采用 SPS 一步烧结制备得到兼具高弯曲强度、低介电常数与良好红外透过率的莫来石陶瓷, 并系统研究了其组成与微结构、力学、介电及红外传输性能。SPS 低温快速烧结的莫来石陶瓷在雷达/红外双模窗口材料领域展现出广阔的应用前景, 为廉价多孔原料制备高性能多功能陶瓷提供了可行路径。主要结论如下:

- 1) 在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 、70 MPa、升温速率 100 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下即可获得纯相莫来石。随压力升高和升温速率降低, 陶瓷致密化程度显著提高, 密度达 3.06 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 开孔率仅 1.6%。
- 2) 所得莫来石陶瓷的弯曲强度与弯曲模量分别高达 152.9 MPa 和 87.1 GPa, 较高机械压力促进针状莫来石向短柱状转变, 晶粒互锁度增加, 断裂模式由沿晶断裂过渡为穿晶断裂, 因而材料强度得以显著提升。
- 3) 该莫来石陶瓷在 8~16 GHz 频段平均介电常数为 6.77, 损耗角正切平均值低至 4.7×10^{-4} , 平均透波率大于 70%, 表现出优异的宽频透波特性, 这得

益于莫来石陶瓷烧结后存在的残余气孔, 使介质极化显著降低。

- 4) 莫来石陶瓷在 $0.5\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 波段红外透过率最高达 45.11%, 其影响因素主要为瑞利散射, 后续可通过孔径调控与晶粒细化进一步改善其红外传输性能。

参考文献:

- [1] KOČÍ J, HAMÁČEK J, MACHÁČEK J, *et al.* Effect of long-term high-temperature exposure in a controlled atmosphere on mullite-corundum ceramics for advanced applications in nuclear power technology. *Ceramics International*, 2024, **50**(13): 24273.
- [2] ROY S. Properties and advanced applications of porous ceramic composites. *Open Ceramics*, 2025, **21**: 100714.
- [3] LIN Y W, JING Z, CHEN H T, *et al.* Ablative properties of SiC_p doped $\text{C}_f/\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2025, **40**(10): 1153.
- [4] CHENG X T, LIU Y T, SI Y, *et al.* Direct synthesis of highly stretchable ceramic nanofibrous aerogels via 3D reaction electrospinning. *Nature Communications*, 2022, **13**: 2637.
- [5] WANG Y L, PENG Z W, TIAN R, *et al.* Microwave-transparent refractory materials for high-temperature metallurgical applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, **1033**: 181063.
- [6] ZHU Z X, WANG F, YAO H J. High-temperature insulation property of opacifier-doped $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ aerogel/mullite fiber composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(9): 969.
- [7] K S, BABU N, GOVINDARAJAN S, *et al.* Hot corrosion behaviour of mullite thermal barrier coatings for marine diesel engines. *Ceramics International*, 2024, **50**(2): 2808.
- [8] GAO J M, WANG B, DU Z Y, *et al.* Molten salt synthesis of mullite whiskers entirely derived from fly ash for electronic packaging toughening ceramic applications. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, **21**: 3719.
- [9] ZHANG J X, ZHANG M J, GU H Z, *et al.* Processing and properties of Al-Si microcapsules with a biomimetic-corrugated structure and corundum-mullite composite shell. *Journal of Materiomics*, 2025, **11**(3): 100906.
- [10] LI X, HU C, LIU Q, *et al.* Fluoride transparent ceramics for solid-state lasers: A review. *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, **13**(12): 1891.
- [11] XU J, SHAO Y Q, FENG X Y, *et al.* Low sintering shrinkage porous ceramics: Principles, progress, and perspectives. *Journal of Advanced Ceramics*, 2025, **14**(2): 9221015.
- [12] SHAO J H, BAI C Y, LI X Y, *et al.* Open-cell mullite ceramic foams derived from porous geopolymer precursors with tailored porosity. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, **12**(2): 279.
- [13] GREGOROVÍČOVÁ E, POSPÍŠIL J. Ceramic filters for high-temperature flue gas filtration and their regeneration: A review of the current state of knowledge. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, **190**: 688.
- [14] DUN Y H, LIU Y F, XU J, *et al.* Advancements in rare earth mullite oxides (AMn_2O_5) for catalytic oxidation: Structure, activity and design strategies. *Applied Catalysis A: General*, 2024, **685**: 119872.
- [15] GUO X Z, LI W Y, NAKANISHI K, *et al.* Preparation of mullite monoliths with well-defined macropores and mesostructured skeletons via the sol-gel process accompanied by phase separation. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **33**(10): 1967.
- [16] SANAD M M S, RASHAD M M, ABDEL-AAL E A, *et al.* Synthesis and characterization of nanocrystalline mullite powders at low annealing temperature using a new technique. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, **32**(16): 4249.
- [17] XU H Q, LI D X, LUO R W, *et al.* Low-temperature synthesis of mullite and its structural evolution during mullitization. *Ceramics International*, 2025, **51**(6): 7100.
- [18] KAYA C, HE J Y, GU X, *et al.* Nanostructured ceramic powders by hydrothermal synthesis and their applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, **54**(1-2): 37.
- [19] LIU R P, XIANG D P. Recycling photovoltaic silicon waste for fabricating porous mullite ceramics by low-temperature reaction sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(12): 5957.
- [20] HUO W L, ZHANG X Y, CHEN Y G, *et al.* Novel mullite ceramic foams with high porosity and strength using only fly ash hollow spheres as raw material. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(4): 2035.
- [21] MA B Y, SU C, REN X M, *et al.* Preparation and properties of porous mullite ceramics with high-closed porosity and high strength from fly ash via reaction synthesis process. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **803**: 981.
- [22] AKPINAR S, KUSOGLU I M, ERTUGRUL O, *et al.* In situ mullite foam fabrication using microwave energy. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, **32**(4): 843.
- [23] HAN L, DENG X G, LI F L, *et al.* Preparation of high strength porous mullite ceramics via combined foam-gelcasting and microwave heating. *Ceramics International*, 2018, **44**(12): 14728.
- [24] LÜ Q K, DONG X F, ZHU Z W, *et al.* Environment-oriented low-cost porous mullite ceramic membrane supports fabricated from coal gangue and bauxite. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **273**: 136.
- [25] VIJAYAN S, WILSON P, PRABHAKARAN K. Ultra low-density mullite foams by reaction sintering of thermo-foamed alumina-silica powder dispersions in molten sucrose. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37**(4): 1657.
- [26] FUKUSHIMA M, YOSHIKAWA Y. Fabrication and morphology control of highly porous mullite thermal insulators prepared by gelation freezing route. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**: 2947.
- [27] HOU Z P, ZHANG B, ZHANG R, *et al.* Fabrication of highly porous mullite microspheres via oil-drop molding accompanied by freeze casting. *Ceramics International*, 2017, **43**(12): 8809.

- [28] LI J S, ZENG L, LIU R J, *et al.* Functional strontium tantalum oxynitride ceramics: efficient synthesis, densification and dielectric performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38(8)**: 885.
- [29] IRSHAD H M, HAKEEM A S, AHMED T, *et al.* Tribological and thermomechanical behaviour of alumina-based hybrid nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 2025, **341**: 130828.
- [30] YANG J W, LEI L W, ZHANG J Y. Preparation of alumina ceramics via a two-step sintering process. *Materials*, 2025, **18(8)**: 1789.
- [31] MAJIDIAN H, NIKZAD L, FARVIZI M, *et al.* Reactive spark plasma sintering of alumina-mullite-zirconia composites. *Ceramics International*, 2025, **51(23)**: 38636.
- [32] REN L, FU Z Y, WANG Y C, *et al.* Fabrication of transparent mullite ceramic by spark plasma sintering from powders synthesized via sol-gel process combined with pulse current heating. *Materials & Design*, 2015, **83**: 753.
- [33] LIU Y, ZHANG K Y, LI T Y, *et al.* Electric-field assisted joining technology for the ceramics materials: current status and development trend. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38(2)**: 113.
- [34] HUANG P, ZHOU B Y, ZHENG Q, *et al.* Nano wave plates structuring and index matching in transparent hydroxyapatite-YAG: Ce composite ceramics for high luminous efficiency white light-emitting diodes. *Advanced Materials*, 2020, **32(1)**: 1905951.
- [35] FARBER E M, SERAPHIM N M, TAMAKUWALA K, *et al.* Porous materials: the next frontier in energy technologies. *Science*, 2025, **390(6772)**: 9391.
- [36] LI X Q, CHEN F Y, ZHANG L L, *et al.* Preparation of low-dielectric porous silica ceramics by sintering mesoporous silica. *Integrated Ferroelectrics*, 2012, **135(1)**: 144.
- [37] YU S Y, LI Z F, CUI J P, *et al.* Preparation of pressureless-sintered dense cordierite ceramics with high flexural strength by mesoporous powder. *Ceramics International*, 2025, **51(17)**: 24202.
- [38] FANG H L, GU S J, FAN S J, *et al.* Rapidly fabricating Y_2O_3 transparent ceramics at low temperature by SPS with mesoporous powder. *Journal of the American Ceramic Society*, 20230401, **106(4)**: 2491.
- [39] HENNING L M, MÜLLER J T, SMALES G J, *et al.* Hierarchically porous and mechanically stable monoliths from ordered mesoporous silica and their water filtration potential. *Nanoscale Advances*, **4(18)**: 3892.
- [40] PÉREZ J M, RINCÓN J Ma, ROMERO M. Effect of moulding pressure on microstructure and technological properties of porcelain stoneware. *Ceramics International*, 2012, **38(1)**: 317.
- [41] HSIUNG C H H, PYZIK A J, DE CARLO F, *et al.* Microstructure and mechanical properties of acicular mullite. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **33(3)**: 503.
- [42] XIA L, YANG Y N, ZHANG X Y, *et al.* Crystal structure and wave-transparent properties of lithium aluminum silicate glass-ceramics. *Ceramics International*, 2018, **44(12)**: 14896.
- [43] SHANG X B, ZHAI D, LIU M H, *et al.* Dielectric properties and electromagnetic wave transmission performance of aluminium silicate fibreboard at 915 MHz and 2450 MHz. *Ceramics International*, 2021, **47(6)**: 7539.
- [44] TU G S, XU P Y, CHEN B W, *et al.* Reaction-sintered highly transparent $MgGa_2O_4$ ceramics with enhanced dielectric properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2025, **45(3)**: 117024.
- [45] AHMADI S, YEKTA B E, SARPOOLAKY H, *et al.* Preparation of monolithic transparent mullite-based glass-ceramics by the sol-gel method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2022, **575**: 121186.
- [46] YE J H, ZHOU Z Z, HU C, *et al.* $Yb:Sc_2O_3$ transparent ceramics fabricated from Co-precipitated nano-powders: microstructure and optical property. *Journal of Inorganic Materials*, 2025, **40(2)**: 215.
- [47] HŘÍBALOVÁ S, PABST W. Modeling light scattering by spherical pores for calculating the transmittance of transparent ceramics—all you need to know. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(4)**: 2169.
- [48] PABST W, HŘÍBALOVÁ S. Light scattering models for describing the transmittance of transparent and translucent alumina and zirconia ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(3)**: 2058.
- [49] 张桂敏, 王玉成, 傅正义, 等. 单相胶的化学组成对莫来石微观结构及红外透波性能的影响. *硅酸盐学报*, 2009, **37(6)**: 987.
- [50] SHEPILOV M, DYMSHITS O, ALEKSEEVA I, *et al.* Structure and anomalous light scattering of Er-doped transparent glass-ceramics containing ZnO nanocrystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2021, **571**: 121067.