

复相烧结助剂中 MnO_2 对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷支撑体性能的影响

刘 婷, 同 帜, 王 丹, 王佳悦

(西安工程大学环境与化学工程学院, 陕西 西安 710048)

摘 要: 采用挤压成型法和固态粒子烧结法制备 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷支撑体, 主要研究复相烧结助剂 $\text{MgO-MnO}_2\text{-TiO}_2$ 中 MnO_2 添加量(质量分数)对陶瓷支撑体性能的影响。通过压汞法、内外加压法、三点弯曲法、质量损失法、扫描电镜和 X 射线衍射等方法对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷支撑体的孔隙率、纯水通量、抗折强度、酸碱腐蚀、微观结构及晶体类型和晶相成分进行分析表征。研究表明: MnO_2 能够和 Al_2O_3 形成固溶体 Mn_2AlO_4 , 使晶格畸化, 增加晶体的结构缺陷, 从而降低烧结温度, 促进 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷支撑体的烧结。当 MnO_2 添加量少于 0.5% 时, 烧结不完全; MnO_2 添加量大于 2% 时, 晶粒出现异常生长; MnO_2 的添加量为 1.5% 时, 制备的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷支撑体样品性能最佳, 孔隙率为 38.25%, 抗折强度为 80.3 MPa, 纯水通量达 6579.52 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$), 酸/碱腐蚀重量损失率为 1.22%/0.90%。

关键词: MnO_2 ; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷支撑体; 孔隙率; 抗折强度; 纯水通量; 酸碱腐蚀率

中图分类号: TQ051.8⁺93 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)02-0146-05

Effect of MnO_2 on Properties of $\alpha\text{-Alumina}$ Ceramic Supports in Composite Sintering Auxiliaries

LIU Ting, TONG Zhi, WANG Dan, WANG Jiayue

(School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: The $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramic support was prepared by extrusion-forming and solid sintering methods. The effect of MnO_2 addition on the performance of ceramic support was mainly studied. Mercury intrusion method, self-made pure water flux measurement device, three-point bending method, mass loss method, SEM and XRD were used to analyze the porosity, pure water flux, flexural strength, acid and alkali corrosion, surface morphology and crystal phases of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramic support. The results show that: MnO_2 can form a solid solution Mn_2AlO_4 with alumina, which deforms the lattice and increases structural defects, thereby lowering the sintering temperature and promoting the sintering of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramic support. When the additive amount of MnO_2 is less than 0.5%, the sintering is incomplete, and when the additive amount of MnO_2 is more than 2%, the crystal grains grow differently. The optimum dosage of MnO_2 is 1.5%, where the prepared support has a good performance with a porosity of 38.25%, the flexural strength is 80.3 MPa, the pure water flux is 6579.52 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$), the weight loss rate of acid/alkali corrosion is only 1.22%/0.90%.

Key words: MnO_2 ; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ceramic supports; porosity; flexural strength; pure water flux; acid/alkali corrosion rate

1 前 言

近 30 年来,膜分离技术以其分离效率高、过程简单、操作方便和节能等优点,成为一项拥有广泛前景的

高新技术产业,在环境、能源应用、生物医用和石油化工等领域受到广泛关注^[1-3]。根据膜材质的不同,可以将其分为有机高分子膜和无机膜两类,其中无机膜以陶瓷膜为主,因具有有机高分子膜无可替代的优点,在水处理应用中已部分取代了有机高分子膜的位置。20 世纪 90 年代以来,无机膜技术增长势头强劲,年产量增长率达 30%~35%,其中陶瓷膜产量占无机膜产量的 80%左右^[4]。其中,氧化铝陶瓷膜由于性价比高、制备工艺简单,更适合大规模工业生产^[5]。

在制备过程中,一般纯 Al_2O_3 支撑体的烧结温度需要达到 1700 °C 以上,耗能巨大,且烧结过程对设备的要

收稿日期: 2018-08-24 修回日期: 2018-12-07

基金项目: 陕西省科技厅重点研发计划专项资金资助项目(2017GY-128)

第一作者: 刘 婷,女,1991 年生,硕士

通讯作者: 同 帜,男,1963 年生,教授级高工,硕士生导师,

Email: 1018915428@qq.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201808040

求很高，对生产十分不利^[6]。研究表明，向骨料中加入适量的烧结助剂，能够有效降低 Al₂O₃ 支撑体的烧结温度，从而降低成本^[7]。烧结助剂可根据不同的作用机理分为 3 类：一类是能与 Al₂O₃ 基体反应生成低熔点玻璃相，如 SiO₂、CaO、SrO、BaO 等碱土金属氧化物；另一类是与 Al₂O₃ 基体生成置换固溶体，活化晶格，如 Cr₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂、MnO₂等晶格类型与 Al₂O₃ 一样或接近的变价金属氧化物；最后一类是生成细小的第二相，镶嵌在 Al₂O₃ 晶体之间，促进气体排出，如 MgO、ZnO^[8, 9]。

漆虹等^[10]在 1600 ℃条件下，向高纯 Al₂O₃ 中添加极少量的烧结助剂 TiO₂和 Cu(NO₃)₂，制得通透性良好、弯曲强度高的管式支撑体。Wang 等^[11]在 1400 ℃条件下，以颗粒粒度为 17.5 μm 的氧化铝为原料、淀粉为成孔剂、TiO₂为助烧剂，制备出开口气孔率大于 40%、机械强度大于 50 MPa 的氧化铝陶瓷支撑体。本实验主要研究以 α-Al₂O₃ 为骨料、MgO-MnO₂-TiO₂ 为烧结助剂，在 1300 ℃的烧结温度下，探究复相烧结助剂中 MnO₂的添加量对 α-Al₂O₃ 陶瓷支撑体性能的影响，从而制备出孔隙率高、抗折强度大、性能优异的陶瓷支撑体。

2 实 验

2.1 实验原料和仪器设备

实验原料：α-Al₂O₃（郑州溢阳铝业有限公司，工业品）；MnO₂，分析纯；MgO，分析纯；TiO₂，分析纯；羧甲基纤维素（CMC），分析纯。

仪器设备：陶瓷挤管机（LWJ-Ⅲ型，鹤壁市鹤山区鑫隆机械厂）；陶瓷纤维马弗炉（TM0617 型，北京盈安美诚科学仪器有限公司）；集热式恒温加热磁力搅拌器（DF-101S 型，郑州长城科工贸有限公司）；台式扫描电子显微镜（Quanta600FEF 型，美国 FEI 公司）；全自动 X 射线衍射仪（EMPYREAN 型，荷兰帕纳克公司）；微机控制电子万能试验机（CMT5105 型，深圳市新三思材料检测有限公司）；生化培养箱（SPX-250 型，天津市泰斯特仪器有限公司）。

表 1 为骨料的主要化学组成，骨料的密度为 3.96 g/cm³。由表 1 可知，骨料的主晶相为 α-Al₂O₃，其含量（质量分数）在 99.8% 以上，晶型 α 相转化率 ≥96%。

表 1 骨料的主要化学组成

Table 1 Main chemical composition of aggregate (ω / %)				
Composition	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
Content	≥99.8	≤0.03	≤0.08	≤0.04

2.2 支撑体的制备

本实验以 α-Al₂O₃ 为骨料、MgO-MnO₂-TiO₂ 为烧结

助剂、CMC 为成孔剂和粘结剂，采用挤压成型法和固态粒子烧结法制备单管 α-Al₂O₃ 陶瓷支撑体。具体方法如下：通过孔径为 (180±7.6) mm 的筛子对骨料 α-Al₂O₃ 和其它添加剂进行筛分预处理，把除杂后的 α-Al₂O₃、MnO₂、MgO、TiO₂、CMC 和蒸馏水按一定质量百分比混合 (m(α-Al₂O₃) : m(MnO₂) : m(MgO) : m(TiO₂) : m(CMC) = (93.5-x) : x : 0.5 : 3 : 3)，用机械搅拌器在室温下搅拌 1 h，使其混合均匀。然后将其置于 80 ℃ 的水浴中搅拌 1.2 h，蒸发掉多余的水分，制成含水率为 15% 的泥料。将泥料密封在保鲜膜中，置于 25 ℃ 的生化培养箱中陈化 12 h。称取一定量陈化后的泥料放入陶瓷挤管机，制得内径为 3.6 mm、壁厚为 2.3 mm、长度为 14 mm 的湿坯，再放入生化培养箱中干燥 48 h。将干燥后的坯体置于马弗炉中，按照一定的烧结制度升温到 1300 ℃，烧结完成后随炉自然冷却至室温。

2.3 支撑体的表征

支撑体的性能采用孔隙率、抗折强度、纯水通量、酸碱腐蚀性及表观形貌进行表征。孔隙率用 AutoPore9500 型全自动压汞仪根据 GB/T2834-1998 测定，抗折强度用 CMT5105 型微机控制电子万能试验机根据 GB/T2833-1996 三点弯曲法测定，纯水通量采用自制装置（图 1）进行测定，酸碱腐蚀率根据 GB/T1970-1996 中质量损失法测定，表观形貌用 Quanta600FEF 型扫描电子显微镜分析，支撑体的晶相采用 EMPYREAN 型全自动 X 射线衍射仪分析。

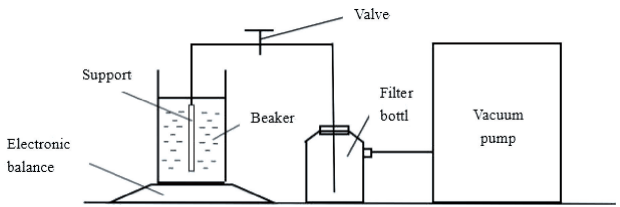


图 1 自制内抽式纯水通量测试装置

Fig. 1 Self made pure water flux testing device with internal pumping

3 结果与分析

3.1 MnO₂的烧结机理

本实验的烧结温度为 1300 ℃，向 Al₂O₃ 骨料中分别加入质量分数分别为 0.5%、1.0%、2.5%、3.0%、3.5% 的 MnO₂，探究 MnO₂的烧结机理及添加量对 Al₂O₃ 支撑体性能的影响，从而制备出性能优异的陶瓷支撑体。

表 2 列出了一些添加剂阳离子的价态、半径、氧化物晶体的结构类型及粒子堆积方式。

烧结助剂的作用机理与其化合价和离子半径有关，常见的烧结助剂通常含二价、三价或四价的变价金属离

子。由表 2 可知, Mn^{4+} 的离子半径与 Al^{3+} 的相同, 都为 0.053 nm, Mn^{4+} 为扭曲立方密堆积, Al^{3+} 为六方密堆积, 两者晶体结构接近, 故 Mn 能够与 Al_2O_3 形成不同类型的固溶体, 导致晶格发生畸变, 且 Mn 有不同的价态, 因此存在一系列复杂的氧化物与氢氧化物, Mn 的易于变价导致产生了很多缺陷和非化学计量化合物。因此, 有着不同价态的 Mn 离子可以置换 Al^{3+} , 从而导致空位的形成或多余电子的产生; 同时活化晶格, 加速烧结块体的致密化, 降低烧结温度^[12]。

表 2 部分烧结助剂阳离子的半径及相应氧化物晶体的密排方式和结构类型

Table 2 The radius of cations in some sintering auxiliaries and the cationic accumulation mode and structural type of the corresponding oxide crystals

Cation	Radius/nm	Cationic accumulation mode	Structural type of oxide
Al^{3+}	0.053	Hexagonal close packing	Corundum type
Fe^{3+}	0.064	Hexagonal close packing	Corundum type
Mn^{4+}	0.053	Twisted cubic packing	Silica type
Mg^{2+}	0.065	Cubic packing	NaCl type
Si^{4+}	0.041	Interconnected tetrahedron	Silica type
Ti^{4+}	0.068	Twisted cubic packing	Rutile type
Ca^{2+}	0.099	Cubic packing	NaCl type

MnO_2 作为烧结助剂的缺点是: 由于其烧结时只能形成固溶体 Mn_2AlO_4 , 无液相生成, 故而晶体内的气孔较难填平, 气密性较差; 且由于其为变价金属氧化物, 易发生电子的迁移和转化, 使得电性能下降^[13]。

3.2 MnO_2 添加量对支撑体孔隙率和抗折强度的影响

图 2 为不同 MnO_2 添加量对支撑体孔隙率和抗折强度的影响趋势图, 可以看出随着 MnO_2 添加量的不断递增, 样品的孔隙率无较大差别, 变化趋势相对稳定, 在 40% 左右浮动, 且都满足支撑体孔隙率大于 30% 的要求, 说明 MnO_2 添加量对孔隙率的影响并不大。这主要是由于其促进晶粒细化作用的能力弱, 致密性也较差, 不能促进刚玉晶粒的排列紧密, 只能形成固溶体 Mn_2AlO_4 , 无液相生成的缘故。

由图 2 可知, 随着 MnO_2 添加量的不断递增, 样品的抗折强度波动较大。 MnO_2 添加量在 0.5% ~ 1.5% 范围内, 随着 MnO_2 添加量的增加, 支撑体的抗折强度一直在增加; 当 MnO_2 添加量为 1.5% 时, 支撑体的抗折强度达到最大 (80 MPa); 当添加量超过 1.5% 时, 随着 MnO_2 添加量的增加, 支撑体的抗折强度反而减小, 添加量为 1.5% ~ 3.0% 时, 减小趋势平缓; 超过 3% 时, 抗折强度

急剧减少。这主要是由于 MnO_2 含量较少时, 与高温下 Al_2O_3 - SiO_2 体系中稳定的二元混合物莫来石形成固溶体的量很少, 形成的晶格缺陷少, 不能促进试样烧结。当 MnO_2 添加到一定量 (1.5%) 时, 已经能很好地促进材料的烧结, 固溶体 Mn_2AlO_4 的形成使晶格畸化, 增加了结构缺陷, 使得扩散激活能降低, 有利于离子扩散。随着致密度逐渐增加, 晶粒逐渐长大, 抗折强度增加; 但当 MnO_2 添加量进一步增加时, 晶体出现异常生长, 晶粒急剧长大, 但致密度基本未发生改变, 反而使得抗折强度下降。

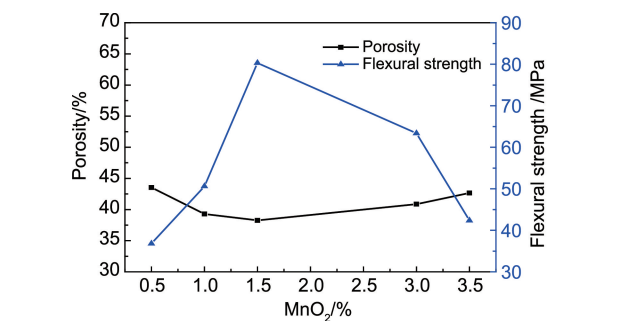


图 2 MnO_2 添加量对支撑体孔隙率和抗折强度的影响
Fig. 2 Effect of the addition amount of MnO_2 on the porosity and flexural strength of the support

3.3 MnO_2 添加量对支撑体纯水通量的影响

纯水通量是表征陶瓷支撑体渗透性能的一个重要参数, 本实验采用自制装置分别测定支撑体在内外两种不同加压形式下的纯水通量。图 3 为不同 MnO_2 添加量对支撑体纯水通量的影响, 可以看出 MnO_2 添加量对支撑体的纯水通量影响显著。当添加量为 0.5% ~ 1.5% 时, 纯水通量从 8635.17 降到最低, 6579.52 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$); 当添加量超过 1.5% 时, 纯水通量反而开始增加。纯水通量的变化趋势与图 2 中孔隙率的变化趋势相同。这主要是因为随着 MnO_2 添加量的增加, 生成的新物质堵塞气孔, 使得纯水通量急剧下降, 但当 MnO_2 添加量超过 1.5% 时, 出现了异常、不连续的晶粒生长, 这种异常、不规则的晶粒生长导致烧结后期晶界与气孔分离, 使得大量的气孔在新形成的大晶粒内部形成, 这些晶粒内部的气孔增加了扩散的距离, 从而阻碍了致密化, 使得纯水通量反而缓慢增加。

3.4 MnO_2 添加量对支撑体耐酸碱性能的影响

陶瓷材料化学稳定性的优劣通常用耐酸碱腐蚀程度来表征, 测定耐酸碱性能一般采用质量损失法和强度降低法, 即通过测量材料经一定浓度酸碱介质浸泡、腐蚀前后质量和强度损失比例的方法。本实验根据 GB/T1970—1996 中的质量损失法来表征测定多孔陶瓷的化学稳定性。

图 4 为不同 MnO_2 添加量对支撑体酸碱腐蚀率的影

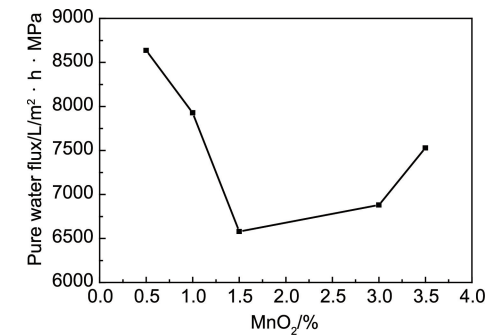


图 3 MnO₂添加量对支撑体纯水通量的影响

Fig. 3 Effect of the addition amount of MnO₂ on the pure water flux of the support

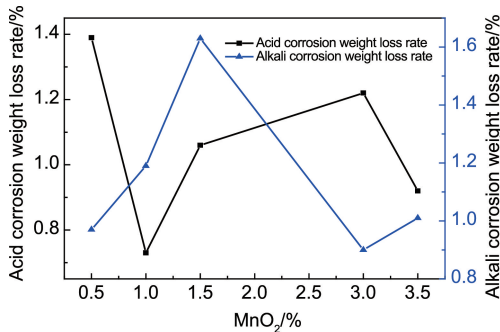


图 4 MnO₂添加量对支撑体耐酸碱性能的影响

Fig. 4 Effect of the addition amount of MnO₂ on the acid and alkali resistance of the support

响。由图 4 可知，在酸性条件下，支撑体的损失量随着 MnO₂添加量的增加先减少后增加再减少，在 MnO₂添加量

为 1.0%时，支撑体的酸腐蚀率最低(0.73%)，酸损失率在 0.7%~1.4%之间浮动。在碱性条件下，支撑体的损失量先增加，当 MnO₂添加量为 1.5%时，支撑体的损失量开始减少；添加量 3.0%时，支撑体碱损失率最低(0.90%)。总体来看，支撑体的酸碱腐蚀率都在 1.0%左右浮动，因此，MnO₂的添加量对支撑体的酸碱腐蚀影响并不明显，支撑体化学性稳定性良好，能满足无机陶瓷膜在酸碱等强腐蚀性环境中长时间使用的要求。

3.5 不同 MnO₂ 添加量下支撑体的微观形貌

图 5 是 MnO₂ 添加量分别为 0.5%、1.5%和 3.0%时样品的 SEM 照片。由图可知，样品颗粒表面比较光滑，颗粒粒径最小能达到 3 μm，绝大多数的颗粒粒径在 3~8 μm 范围内。从断面照片可以看出，有少量细小颗粒充满了 Al₂O₃ 颗粒间的缝隙，这种现象可能是由于 MnO₂ 中的 Mn⁴⁺ 在 Al₂O₃ 晶体中固溶化而形成的，Mn 以多价态存在，加快扩散，促进晶体生长。对比图 5a 和图 5b 可知，在一定范围内，随着 MnO₂ 添加量的增加，晶粒逐渐长大，颗粒间结合越来越紧密，孔隙率下降；当 MnO₂ 添加量为 3%时，晶粒出现了异常生长，且急剧增大，内部有大量新形成的气孔(图 5c)。添加 0.5% MnO₂ 的样品并未完全烧结，但是添加 1.5% MnO₂ 的样品已经完全烧结。从上述结果可以推断在其他条件一致的状态下，MnO₂ 添加量越多，对 Al₂O₃ 支撑体烧结的促进作用就会越显著，但 MnO₂ 添加量过多时就会影响其抗折强度和孔隙率。由表 2 可知 Mn 离子和 Ti 离子都是扭曲立方密堆积，都会和氧化铝反应产生有限的固溶体。

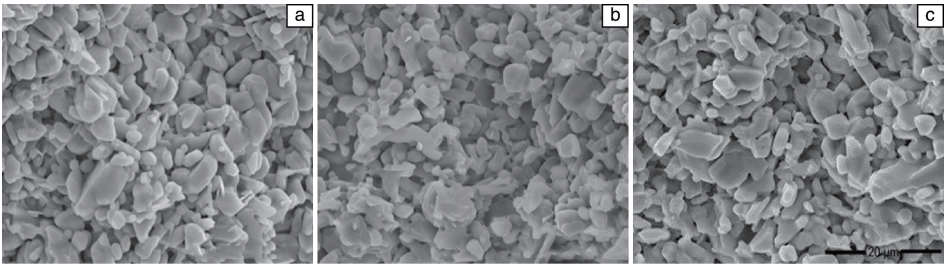


图 5 不同 MnO₂添加量下 Al₂O₃ 支撑体的断面 SEM 照片：(a) 0.5%，(b)1.5%，(c)3.0%

Fig. 5 Cross-sectional SEM images of the Al₂O₃ support with different addition amount of MnO₂：(a) 0.5%，(b)1.5%，(c)3.0%

3.6 MnO₂添加量为 1.5%时支撑体的 XRD 图谱

图 6 是添加 1.5% MnO₂后样品的 XRD 图谱。通过与标准卡片库对比发现，该样品中以刚玉相(Al₂O₃)为主相，微量相包括 Al₂TiO₅、Mn₂AlO₄ 相和 镁 铝 尖 晶 石 型 MgAl₂O₄。这说明 MnO₂加入骨料中能与骨料 Al₂O₃ 反应生成 Mn₂AlO₄ 化合物。由表 2 可知，MnO₂与 TiO₂晶体结构十分相似，且粒子半径相差不大，都可以推动 Al₂O₃ 支撑体的烧结过程，唯一的区别是 TiO₂能够增进 Al₂O₃ 骨料的

各向异性生长，而目前还没有文献提到 MnO₂有此效果^[12]。Mn 同 Ti 相似，因此也可以以多种离子价的状态出现，MnO₂与 Al₂O₃ 反应产生固溶体，加快了体积扩散，使得晶粒长大，Al₂O₃ 晶体被活化，进而推动了支撑体的烧结、提高了支撑体的致密性。这个结论和从图 6 中看到的现象基本相同。但是由于 Al₂O₃ 晶粒中形成了一些封闭的气孔，因此支撑体的烧结不会完全致密化，会留下一些孔隙。

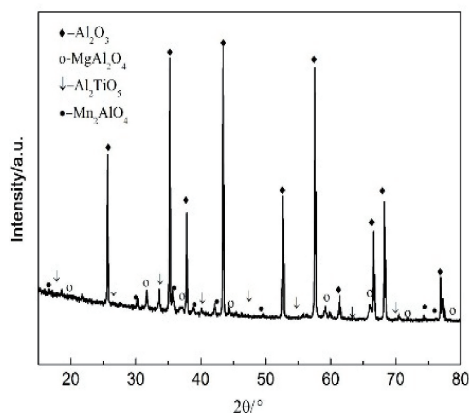


图 6 MnO_2 添加量为 1.5%时支撑体的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD diffraction pattern of the support with 1.5% MnO_2 addition

综合上述分析, 结合 MnO_2 添加量对支撑体物理性能、化学性能、微观结构的影响, 本实验最终选取的 MnO_2 添加量为 1.5%, 制备出的支撑体样品具有良好的孔隙率、抗折强度、微观结构和耐酸碱腐蚀性。此时, 样品的孔隙率为 38.25%, 抗折强度为 80.3 MPa, 纯水通量达 $6579.52 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$, 酸/碱腐蚀重量损失率为 1.22%/0.90%。

4 结 论

(1) MnO_2 能够与 Al_2O_3 形成固溶体 Mn_2AlO_4 , 使晶格畸化, 增加了结构缺陷, 从而降低了烧结温度, 促进了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷支撑体的烧结。

(2) MnO_2 添加量小于 0.5%时, 形成的晶格缺陷少, 促进烧结的作用不明显, 样品烧结不完全; 当 MnO_2 添加量大于 3%时, 晶粒出现异常生长, 颗粒急剧增大, 致密性有较大变化, 抗折强度减小。

(3) 本实验最终选取的 MnO_2 添加量为 1.5%, 由此制备出的样品的孔隙率为 38.25%, 抗折强度为 80.3 MPa, 纯水通量达 $6579.52 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$, 酸/碱腐蚀重量损失率为 1.22%/0.90%。

参考文献 References

[1] MALLADA R, MENENDEZ M. Inorganic Membranes Synthesis, Characterization And Application[M]. Amsterdam: Elsevier Press, 2008: 217-245.

[2] NG K K, LIN C F, PANCHANGAM S C, *et al.* Water Research[J], 2011, 45(14): 4269-4278.

[3] 杨柯, 常启兵, 王霞, 等. 中国陶瓷[J], 2012, 48(9): 24-27.
YANG K, CHAN Q B, WANG X, *et al.* China Ceramics[J], 2012, 48(9): 24-27.

[4] 郭坚, 张超, 徐鹏, 等. 硅酸盐通报[J], 2013, 32(11): 2292-2296.
GUO J, ZHANG C, XU P, *et al.* Bulletin of the Chinese Ceramic Society[J], 2013, 32(11): 2292-2296.

[5] 陈菊红, 陶杰, 朱碧肖, 等. 过滤与分离[J], 2014, 25(1): 12-16.
CHEN J H, TAO J, ZHU B X, *et al.* Journal of Filtration & Separation[J], 2014, 25(1): 12-16.

[6] 孟凡朋, 樊震坤, 张健, 等. 山东陶瓷[J], 2017, 40(1): 3-7.
MENG F P, FAN Z K, ZHANG J, *et al.* Shandong Ceramics[J], 2017, 40(1): 3-7.

[7] 陈仕俊, 余阳, 林晓亮, 等. 人工晶体学报[J], 2017, 46(5): 826-831.
CHEN S J, YU Y, LIN X L, *et al.* Journal of Synthetic Crystals[J], 2017, 46(5): 826-831.

[8] 花开慧, 赵静, 陈湜满, 等. 材料研究与应用[J], 2015, 9(4): 211-215.
HUA K H, ZHAO J, CHEN S M, *et al.* Materials Research and Application[J], 2015, 9(4): 211-215.

[9] 同帆, 黄文帅, 张帅, 等. 粉末冶金技术[J], 2016, 34(6): 423-427.
TONG Z, HUANG W S, ZHANG S, *et al.* Powder Metallurgy Technology[J], 2016, 34(6): 423-427.

[10] 漆虹, 邢卫红, 范益群, 等. 硅酸盐学报[J], 2010, 38(2): 283-288.
QI H, XING W H, FAN Y Q, *et al.* Journal of the Chinese Ceramic Society[J], 2010, 38(2): 283-288.

[11] WANG Y H, ZHANG Y, LIU X Q, *et al.* Powder Technology[J], 2006, 168(3): 125-133.

[12] 吴振东, 叶建东. 兵器材料科学与工程[J], 2002, 25(1): 68-69.
WU Z D, YE J D. Ordnance Material Science and Engineering[J], 2002, 25(1): 68-69.

[13] 白军信, 李宏杰, 张志旭, 等. 陶瓷[J], 2014(10): 9-16.
BAI X J, LI H J, ZHANG Z X, *et al.* Ceramics[J], 2014(10): 9-16.

(编辑 吴 锐)