



NaF 对高铝粉煤灰合成刚玉-莫来石材料的影响

魏尊莉, 李金洪, 邢 净

(中国地质大学 矿物材料国家专业实验室, 北京 100083)

摘要: 采用 XRD、SEM 手段研究了 NaF 添加量和烧结温度对高铝粉煤灰合成刚玉-莫来石材料的性能、晶体结构和显微形态的影响。实验结果表明, NaF 可以有效降低合成刚玉-莫来石材料的烧结温度, 在 1 200 °C、NaF 添加量为 2% 时, 生成的莫来石颗粒较细小, 且均匀分布在玻璃相中, 材料的综合性能良好, 体积密度为 3.08 g/cm³, 抗折强度为 62.11 MPa, 莫来石与刚玉的含量比约为 2:1; 当 NaF 添加至 4% 时, 莫来石发育为长柱状, 长径比约 6~10, 并且相互交错成网状, 但其含量减少, 材料强度降低; NaF 添加至 8% 时, 莫来石相消失, 材料主晶相为刚玉, 同时生成较多的玉米状呈十字交叉形的钠长石晶簇。

关键词: 高铝粉煤灰; 刚玉-莫来石; NaF

中图分类号: X752; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)02-0184-07

The effect of NaF on the synthesis of corundum-mullite materials from high aluminum fly ash

WEI Zun-li, LI Jin-hong and XING-Jing

(National Laboratory of Mineral Materials, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: In this paper, the effects of temperature and NaF on the properties, crystal structure, and morphology of corundum-mullite materials prepared from fly ash and bauxite were studied in detail by XRD and SEM. The results indicate that the relatively low sintering temperature of 1 200 °C can be obtained by adding 2% NaF, which helps effectively to promote sintering during the solid reaction, and that the obtained materials have excellent properties: bulk density 3.08 g/cm³, flexural strength 62.11 MPa, and the content ratio of mullite/corundum 2:1. When NaF content rises to 4%, mullite assumes the long columnar form in network structure, with the single crystal aspect ratio ranging from 6 to 10; nevertheless, the lower mullite content in this sample results in relatively low mechanical strength. When NaF content rises to 8%, mullite phase disappears, and the main phase of the material is corundum, with the appearance of a large amount of albite, which mostly develops into crossed corn-like crystal clusters under the SEM.

Key words: high aluminum fly ash; corundum-mullite materials; NaF

刚玉-莫来石质材料具有优良的机械强度、抗蠕变性和抗热震性, 它的化学稳定性良好, 且不易与所承烧的产品发生反应, 特别适用于烧结软磁(铁氧体)和电子绝缘陶瓷用的推板(李纲举等, 2002; 孙桂春等, 2003)。将莫来石、刚玉按一定的配比, 制成刚

玉-莫来石复合材料, 可显著改善莫来石机械性能, 其综合性能比纯刚玉或纯莫来石更为优良(Sacks and Pask, 1982)。目前, 合成刚玉-莫来石材料的研究工作主要集中在利用纯物质方面, 如以硅微粉、氧化铝微粉、电熔莫来石、 α -Al₂O₃粉、硅线石

收稿日期: 2006-09-01; 修订日期: 2006-09-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40602008) 矿物材料国家专业实验室开放基金资助项目(A05005)

作者简介: 魏尊莉(1986-), 女, 本科生, 材料科学与工程专业, 通讯作者: 李金洪, E-mail: Jinhong@cugb.edu.cn。

粉为主要原料,并在高温下烧结。国内学者相继开展了研究了不同添加剂对刚玉-莫来石材料的力学性能、抗热震性的影响(武杏荣等,2004;程本军等,2005)。据报道,有些添加剂如 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 CeO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 (Kong *et al.*, 2003, 2004) 和 MgO (杨中正, 2006) 等能有效降低合成莫来石的温度,改善烧结制品的性能;同时,杜心康等(1999)报道,金属氟化物添加剂(NaF)作为稀释剂,可通过降低熔体结晶温度和熔体动力粘度而使陶瓷致密。本实验利用高铝粉煤灰和铝矾土为原料,通过添加 NaF,主要研究其对合成刚玉-莫来石材料的性能、物相组成和显微形态的影响。

1 实验

1.1 原料

实验用粉煤灰和铝矾土的化学组成如表 1 所示。粉煤灰取自北京石景山电厂, XRD 分析结果显示其主要物相是莫来石和非晶态玻璃相(李金洪等, 2005); 铝矾土由首钢耐火材料厂提供; 氟化钠、聚乙烯醇均为化学纯级试剂, 由北京化工厂生产。

1.2 试样制备

将粉煤灰和铝矾土按照 Al_2O_3/SiO_2 (摩尔比) 为 0.9 配料, 混合均匀, 加入氟化钠, 使其在配料中

表 1 高铝粉煤灰和铝矾土的化学成分

$w_B/\%$

Table 1 Chemical composition of high aluminum fly ash and bauxite

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	H ₂ O	Loss	Total
粉煤灰	48.13	1.66	39.03	2.94	0.77	1.05	3.30	0.21	0.69	0.017	0.63	0.21	0.074	0.62	99.33
铝矾土	4.91	3.55	88.60	0.86	0.05	1.05	0.33	0.01	0.08	—	—	0.02	—	0.03	99.50

—表示未检出; 分析单位: 中国地质大学(北京)化学分析室, 分析人: 龙梅。

的质量分数分别为 2%、4%、8%, 制成混合料, 各配方化学组成见表 2。将混合料在行星式球磨机中湿法混合、球磨 2h, 取出干燥后加入适量粘结剂, 在油压机上压制成 40mm×6mm×6mm 的试样, 成型压力约为 136 MPa。试样经干燥后, 置于 KSX 型快速升温炉中进行烧结, 升温速率为 10℃/min, 保温 4h。②号配方的样品烧成温度分别为 1 000、1 100、1 200、1 300 和 1 400℃, ①号和③号配方的样品烧成温度为 1 200℃。

表 2 配方的主要化学组成

$w_B/\%$

Table 2 Main chemical compositions of the designed mixtures

配方	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TF ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	NaF
①	34.52	52.81	2.76	1.03	2.36	0.50	2.0
②	33.86	51.80	2.71	1.01	2.32	0.49	4.0
③	32.60	49.88	2.61	0.97	2.23	0.47	8.0

2 性能测试

根据 Archimedes 排水法测定烧结试样的体积密度、吸水率和显气孔率; 采用三点弯曲法测量试样的体积常温抗弯强度, 下刀口间距为 20 mm, 加载速率为 0.15 mm/min, 在深圳瑞格尔仪器有限公司生产的 RG-3005 型微机万能材料试验机上进行。XRD

分析采用石油化工科学研究院(北京)X 射线室的 Philips X'Pert 型 X 射线衍射仪, 测试电压 40 kV, 电流 40 mA, Cu 靶, $K\alpha$ 线。按下式计算各物相的相对含量: 相对含量 = $A_i/\sum A_{ij} \times 100\%$, 式中 A_i 为单个物相最高峰积分面积, $\sum A_{ij}$ 为各物相最高峰积分面积之和。SEM 分析前, 先用美国 Buehler 公司生产的自动精密切割机(型号为 ISOMET4000) 将试样切割为厚约 1 mm 的薄片, 经 30% 的氢氟酸腐蚀 30 s。在北京矿冶研究总院采用 HITACHI 公司生产的 S-3500N 型扫描电子显微镜进行扫描电镜观察, 加速电压 20 kV, 电流 100 mA, 工作距离 15 mm。

3 结果与讨论

3.1 烧结性能

从实验结果看, 在 NaF 添加量为 4% 的情况下, 当烧结温度从 1 000℃ 升高到 1 200℃, 试样的体积密度、抗折强度和体积收缩率均呈上升趋势, 且在 1 200℃ 时达到最大值(表 3、图 1、图 2)。烧结过程中 NaF 在较低温度下熔化(NaF 熔点为 992℃), 使体系中产生大量液相, 为固相物料反应时原子的扩散提供了液相介质条件, 有利于充填试样中的气孔, 提高致密度。同时, F^- 进入玻璃网络结构中, 替代部分非桥

表3 烧结温度与 NaF 含量对合成刚玉-莫来石性能的影响

Table 3 Effects of sintering temperature and NaF on properties of synthetic corundum-mullite materials

烧结温度/℃	$w(\text{NaF})/\%$	体积密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^3$	显气孔率/%	吸水率/%	抗折强度/ MPa	体积收缩率/%
1 000	4.0	2.92	41.52	24.30	12.92	0.60
1 100	4.0	3.00	39.56	21.80	21.24	3.30
1 200	4.0	3.08	11.64	4.67	34.91	44.25
1 300	4.0	2.74	21.00	14.51	27.56	30.15
1 400	4.0	2.61	34.21	16.35	20.44	26.25
1 200	2.0	3.04	15.71	8.67	62.11	—
1 200	8.0	2.15	24.24	10.53	28.41	—

—表示未测。

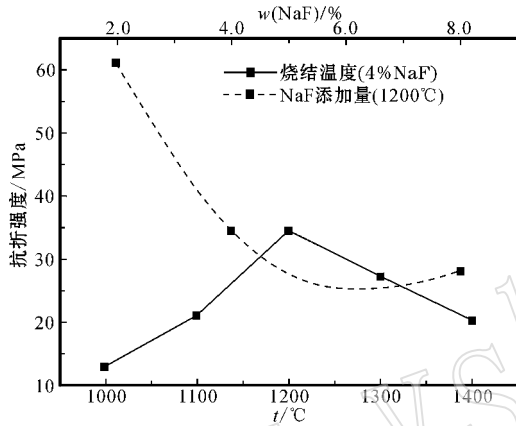


图1 烧结温度和 NaF 添加量对抗折强度的影响

Fig. 1 Effect of sintering temperature and NaF on flexural strength

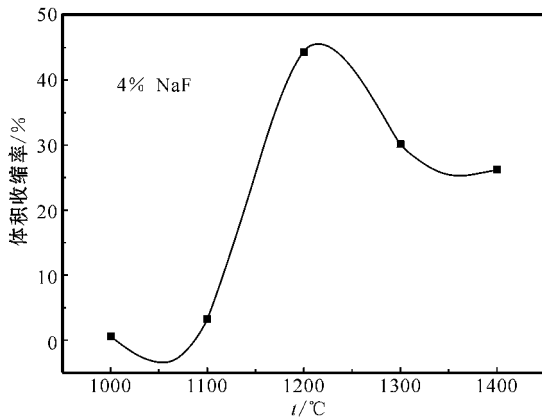


图2 体积收缩率与温度的关系

Fig. 2 Effect of temperature on linear shrinkage

氧离子,削弱了玻璃网络结构,从而降低玻璃粘度,提高晶体的成核和生长速度,促进试样在低温下烧结(干福熹,1988)。继续升高温度至1 300℃和1 400℃,试样体积收缩率、抗折强度和体积密度均下降,这是由于较高的温度导致烧结后期晶粒快速

长大,晶界移动速度大于气孔移动速度,使气孔脱离晶界被包到晶粒内部(周亚栋,1994),表现为样品过烧,体积膨胀,致密度降低。当 NaF 含量由 2% 增加到 8% 时,材料抗折强度和体积密度均呈下降趋势(见表 3 和图 1 中虚线),吸水率和显气孔率的变化无规律,说明此时闭气孔对材料性能有较大影响。图 3 为实验取得的显气孔率与抗折强度通过非线性计算拟合的关系结果图,其结果基本上符合 Ryskewitsc 经验公式(Kingery *et al.*, 1976)。上述结果表明,当 NaF 的加入量为 2%、烧成温度为 1 200℃ 时,所得材料的性能较为理想。

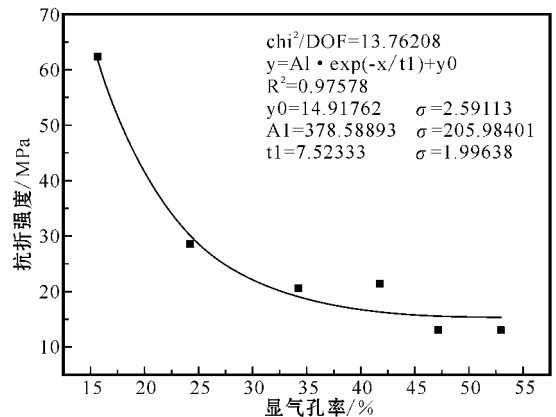


图3 显气孔率与抗折强度的关系

Fig. 3 Relationship between apparent porosity and flexural strength

3.2 XRD 分析

从图 4 可以看出,②号试样在 1 000℃ 就已形成大量的刚玉和莫来石相,刚玉主要为铝矾土的煅烧产物,莫来石为粉煤灰中玻璃微珠表面存在的部分莫来石晶核和微晶。在 NaF 的助熔下,形成较多的液相量,由莫来石晶核和微晶不断生长而形成。此外,试样中还出现少量钠长石。继续升温至 1 200℃,刚玉和莫来石衍射峰无明显变化,钠长石的衍射峰强

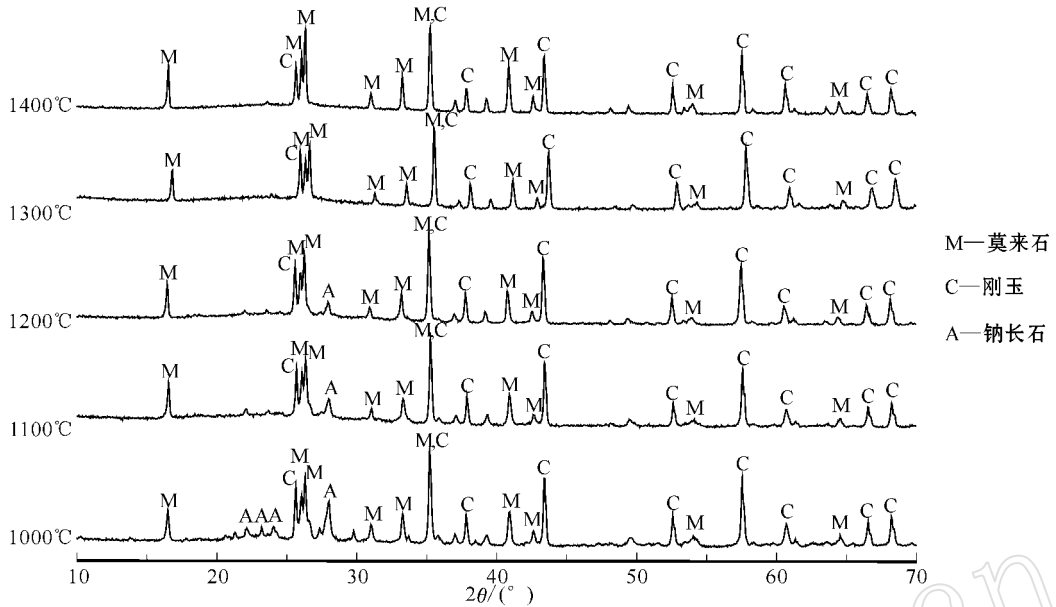


图 4 不同烧结温度下试样 XRD 衍射图

Fig. 4 XRD patterns of the samples sintered at different temperatures

度随温度的升高而降低。温度升高至 1 300 ℃ 钠长石峰完全消失,说明钠长石已完全熔化进入玻璃相中。当温度升高到 1 400 ℃,虽然主晶相为莫来石和刚玉,但样品因过烧产生过多的玻璃相而熔塌。从 XRD 结果分析,加入适量的 NaF 可有效降低粉煤灰合成刚玉-莫来石材料的温度。

在 1 200 ℃ 下 随着 NaF 添加量增加,材料中莫来石相对含量减少,当 NaF 增至 8% 时,试样中无莫来石相(表 4),相反,刚玉衍射峰值却呈增加趋势,刚玉相对含量逐渐增加(图 5)。根据熔渣离子理论,每 1 个 NaF 分子在熔体中可提供极性极强的 1 个负离子 F⁻ 和 1 个正离子 Na⁺,其中 F⁻ 可取代复杂络合离子中的 O⁻,破坏 Al—O—Al 键和 Si—O—Si 键,置换出 1 个负离子 O²⁻,同时,因为 Na⁺ 对 O²⁻ 的静

表 4 不同条件下试样中各晶相相对含量 $w_B/\%$

Table 4 Relative crystal content of the samples synthesized under different conditions

$t/^\circ\text{C}$	NaF	莫来石	刚玉	钠长石
1 000	4.0	52.63	36.50	10.86
1 100	4.0	28.20	66.25	5.56
1 200	4.0	46.83	49.71	3.46
1 300	4.0	46.85	53.15	—
1 400	4.0	38.21	61.79	—
1 200	2.0	60.97	32.55	6.49
1 200	8.0	—	72.51	27.49

—表示未检出。

电力强于—Al—O—Al—和—Si—O—Si—键,使阴离子集团进一步聚合,形成碱金属氧化物 Na₂O(齐梅尔曼等,1988)。莫来石在碱金属氧化物的作用下发生分解,生成低熔点硅酸盐相和刚玉(倪文等,1994)。此外,参照相应的标准莫来石晶格常数(JCPDS 15-0776 χ $a_0 = 7.545 \text{ \AA}$, $b_0 = 7.689 \text{ \AA}$, $c_0 = 2.884 \text{ \AA}$)根据马鸿文(1999)编写的 Cellstr 软件,计算出本实验各种条件下合成莫来石晶格常数,结果(表 5)表明,合成莫来石的晶格常数均有不同程度的变化,但无明显的规律性。

表 5 合成莫来石的晶格常数

Table 5 Calculated lattice constants of the synthesized mullite

$t/^\circ\text{C}$	$w(\text{NaF})/\%$	$a_0/\text{\AA}$	$b_0/\text{\AA}$	$c_0/\text{\AA}$	$V_{\text{cell}}/\text{\AA}^3$
1 000	4.0	7.5597	7.7019	2.8863	168.05
1 100	4.0	7.5162	7.6932	2.8860	166.88
1 200	4.0	7.5631	7.7097	2.8941	168.75
1 300	4.0	7.5324	7.6796	2.8768	166.41
1 400	4.0	7.5702	7.6960	2.8897	168.36
1 200	2.0	7.5613	7.7095	2.8937	168.69

3.3 SEM 分析

不同条件下制备的刚玉-莫来石材料的显微形貌如图 6 所示。从图 6a 可以看出,莫来石晶粒较小,形态不规则,大多为粒状或短柱状,粒径大多小于 1 μm ,且多存在于刚玉表面,这是由于在反应温度下原料中的刚玉和液相介质充分接触,Al₂O₃ 和 SiO₂

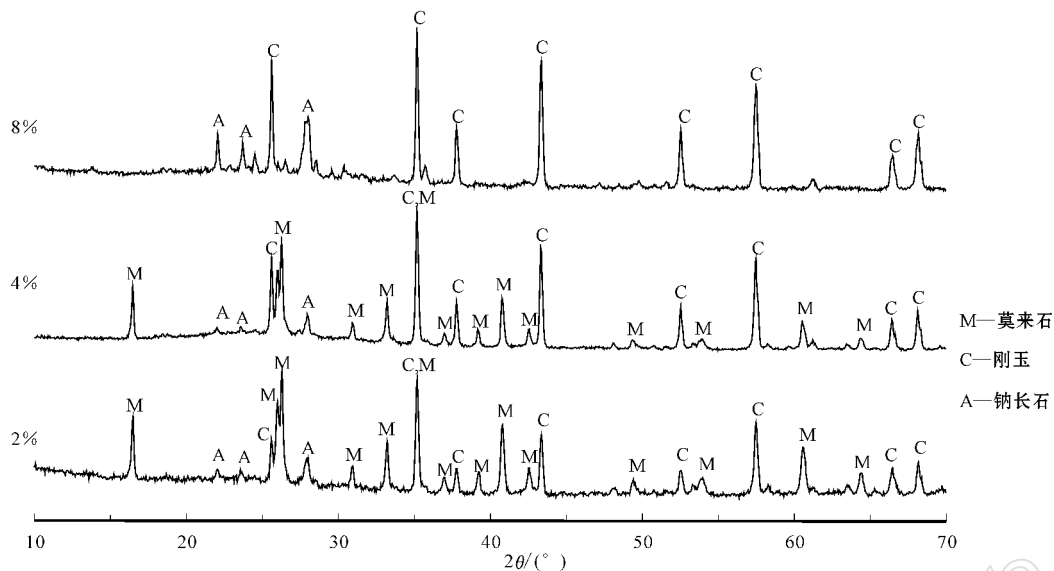


图5 不同 NaF 含量试样的 XRD 衍射图

Fig. 5 XRD patterns of the samples with different NaF contents

扩散,按比例反应并在刚玉表面生成莫来石,反应方程式为 $3\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha\text{-刚玉}) + 2\text{SiO}_2(\text{无定形}) \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2(\text{二次莫来石})$ (Schneider and Komarneni, 2005)。根据各物质的吉布斯自由能数据(JANAF, 1986)计算可知,该反应在大于 $1021\text{K}(748^\circ\text{C})$ 时就能够发生。

当温度升高到 1100°C ,试样中产生大小约 $5\mu\text{m}$ 的短柱状晶体,结合 EDS 和 XRD 分析结果表明其为钠长石,相互交叉呈十字形(图 6b)。此时莫来石颗粒较小,含量较少。试样中含有较多的刚玉,与 XRD 分析结果一致,刚玉形态不规则,颗粒较大,粒径约 $4\sim 8\mu\text{m}$ 。从图 6c 中可以观察到玻璃微珠表面的莫来石微晶已经长大,出现大量的短柱状晶体,试样中包含有微裂纹,由于多晶材料中微裂纹的路径不规则,阻力较大,有利于样品抗折强度的提高。由图 6d 可见,在 1300°C 时,莫来石晶体发育较为完整,呈长柱状,晶体长径比约 $6\sim 10$,互相交错生长。继续升温到 1400°C ,钠长石消失,莫来石长柱状晶转变为球状颗粒并与刚玉紧密结合(图 6e)。

在 1200°C 下,当 NaF 加入量为 2% 时,样品中莫来石晶体上出现部分细小的二次莫来石,试样中莫来石的相对含量较高,莫来石晶体均匀分散在玻璃相中,较为致密(图 6f),试样的抗折强度达到最大值,为 62.11MPa ;当 NaF 含量增至 4% 和 8%,试样中均出现较多的钠长石,特别是 NaF 含量增至 8%

时,出现大量钠长石,呈十字交叉状,晶体规则连生,嵌生在刚玉表面,如图 6g 所示(图 6h 为局部放大)。由于 NaF 含量较高,促进莫来石全部分解形成钠长石和刚玉,这与 XRD 分析结果相吻合。因此,NaF 添加量为 2.0% 和烧成温度为 1200°C 是高铝粉煤灰合成刚玉-莫来石较为理想的条件。

4 结论

(1) NaF 能有效降低高铝粉煤灰合成刚玉-莫来石材料的体积烧结温度。添加 2% 的 NaF,可将刚玉-莫来石材料的烧成温度降低至 1200°C ,该条件下合成刚玉-莫来石材料的体积密度为 $3.08\text{g}/\text{cm}^3$,抗折强度为 62.11MPa ,莫来石与刚玉的质量比约为 2:1。

(2) 烧结温度和 NaF 添加量对合成刚玉-莫来石材料的物理性能、晶体结构和显微形态都有较大的影响。当 NaF 含量为 4% 时,在一定温度范围内,随着温度的提高,制品的密度、烧成体积收缩率和抗折强度均呈上升趋势,体系中钠长石含量明显减少;过高的温度会导致样品性能下降。在 1200°C 下,NaF 添加至 2% 时,生成的莫来石晶体二次结晶,颗粒比较细小,均匀分布在玻璃相中,强度较高;NaF 添至 4% 时,莫来石发育较完整,为长柱状,长径比为 $6\sim 10$,且相互交错成网状结构;添加 8% 的 NaF,莫来石相消失,试样中出现较多的十字交叉状钠长石。

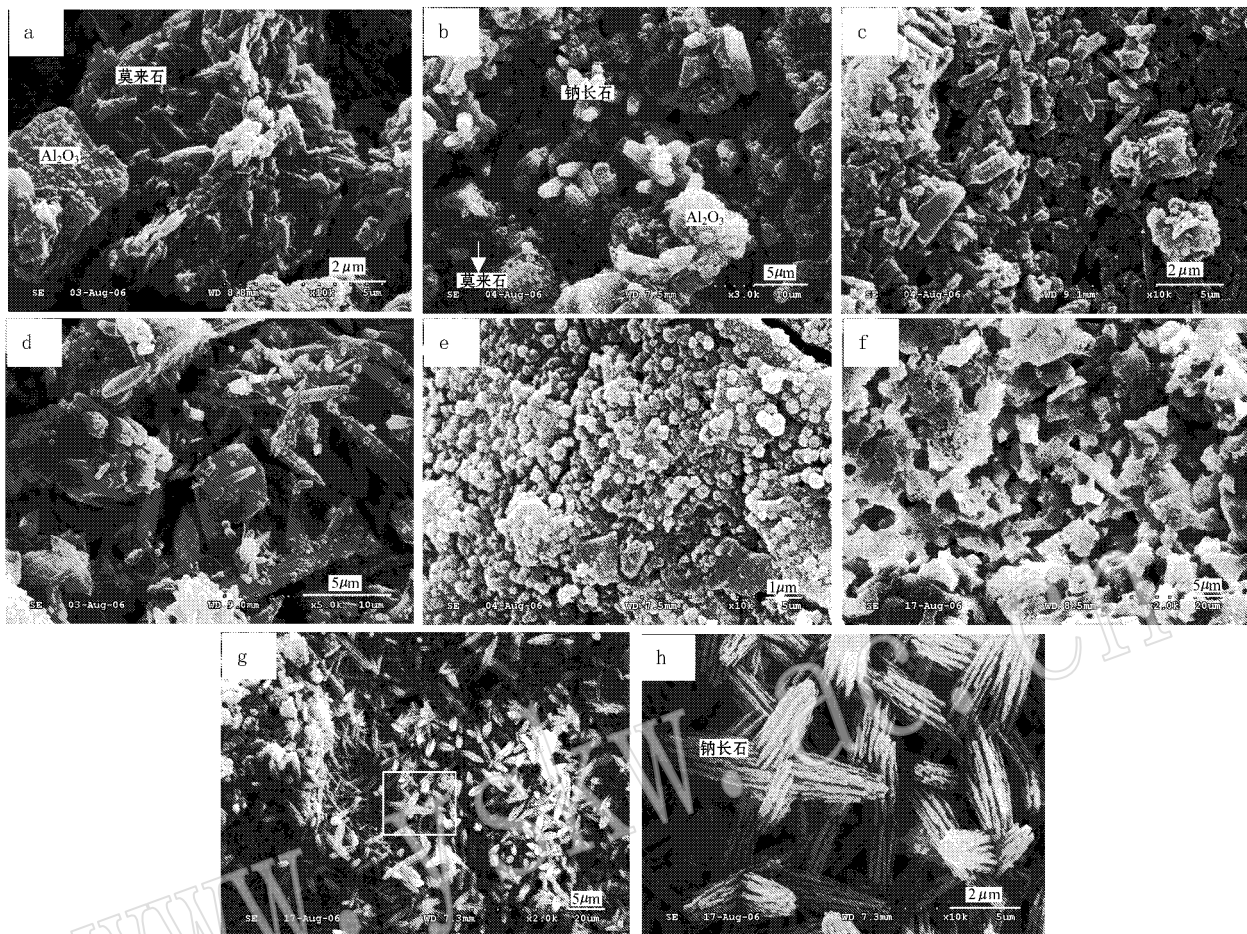


图 6 不同条件下合成刚玉-莫来石材料的 SEM 图

Fig. 6 SEM micrograph of the corundum-mullite materials synthesized under different conditions

a—NaF 4% ,1 000℃ ;b—NaF 4% ,1 100℃ ;c—NaF 4% ,1 200℃ ;d—NaF 4% ,1 300℃ ;e—NaF 4% ,1 400℃ ;f—NaF 2% ,1 200℃ ;g—NaF 8% ,1 200℃

(3) 综合考虑材料性能、物相组成和结构, 得出较好的制备条件是: NaF 添加量为 2%, 烧成温度为 1 200℃, 相应所得制品的抗折强度最大, 吸水率和显气孔率较小, 材料中莫来石与刚玉的质量比约为 2: 1。

References

Cheng Benjun, Guo Xingzhong and Yang Hui. 2005. Effects of process parameters on the mechanical properties of corundum-mullite duplex ceramic [J]. Journal of Materials Science & Engineering 23(5): 552-555 (in Chinese).
 Chimerman (Fang Shaofu Translation). 1988. Metallurgy and Material Technology Knowledge Base [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press (in Chinese).
 Du Xinkang, Zhao Zhongmin, Ye Minghui, et al. 1999. Influences of metal-fluoride on curved ceramic-lined pipes by gravitational separa-

tion SHS method [J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 1: 4-7 (in Chinese).
 Gan Fuxi. 1988. Modern Glass Technology [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 169 (in Chinese).
 JANAF. 1986. Thermochemical Tables (3rd Ed.) [M]. American Chemical Society and American Institute of Physics for NBS, 1.
 Kingery W D, Bowen H K and Uhlmann D R. 1976. Introduction to Ceramics [M]. John Wiley & Sons.
 Kong L B, Zhang T S, Ma J, et al. 2003. Mullite phase formation and reaction sequences with the presence of pentoxides [J]. Journal of Alloys and Compounds 351: 264-272.
 Kong L B, Zhang T S, Ma J, et al. 2004. Mullite phase formation in oxide mixtures in the presence of Y₂O₃, La₂O₃ and CeO₂ [J]. Journal of Alloys and Compounds 372: 290-299.
 Li Gangju and Luo Zaishi. 2002. The development of low temperature sintered corundum-mullite composite pushed [J]. Ceramics Engineering 34(1): 12-18 (in Chinese).
 Li Jinhong, Ma Hongwen and Wu Xiuwen. 2005. The preparation of β-

- siaion powder from high-alumina fly ash : an experimental study[J].
Acta Petrologica et Mineralogica ,24(6):643 ~ 6 479(in Chinese
with English abstract).
- Ma Hongwen. 1999. Crystalline Rocks Thermodynamics Softs[M]. Bei-
jing Geological Publishing House ,19 ~ 37(in Chinese with English
abstract).
- Ni Wen ,Chen Nana , Zhao Wanzhi ,et al. 1994. Industrial mineral fea-
tures of man-made andalusite and its application[J]. Geology and
Prospecting ,30(3) 26 ~ 33(in Chinese).
- Schneider H and Komarneni S. 2005. Mullite[M]. K. In ,Germany :Wi-
ley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA ,295.
- Sacks M D and Pask J A. 1982. Sintering of mullite-containing materials :
I. effect of composition[J]. J. Am. Ceram. Soc. ,65(1) 65 ~ 72.
- Sun Guichun and Jin Jianqing. 2003. The status of push slab used in ni-
trogen kiln for sintering soft-magnetic ferrites[J]. Journal of Mag-
netic Materials and Deuices ,34(1) 42 ~ 44(in Chinese).
- Wu Xingrong ,Cao Feng ,Tian Feng ,et al. 2004. Effect of additives on
the alshock resistance of corundum-mulliteload bearing board[J].
Naihuocailiao ,38(6) 386 ~ 388(in Chinese).
- Yang Zhongzheng. 2006. Effects of additions CeO₂ and MgO on the sin-
tering properties of bauxite-based homogenized mullite grogs[J].
China Non-metallic Mining Industry Herald ,4 :35 ~ 38(in Chi-
nese).
- Zhou Yadong. 1994. Inorganic Material Physical Chemistry[M]. Wuhan
University of Technology Press ,317 ~ 321(in Chinese).
- ### 附中文参考文献
- 程本军,郭兴忠,杨辉. 2005. 刚玉莫来石复相陶瓷力学性能的影响
因素分析[J]. 材料科学与工程学报 ,23(5):552 ~ 555.
- 杜心康,赵忠民,叶明惠,等. 1999. 金属氟化物对 SHS 陶瓷内衬复合
弯管的影响[J]. 特种铸造及有色合金 ,1 :4 ~ 7.
- 干福熹. 1988. 现代玻璃科学技术(上册)[M]. 上海:上海科学技术出
版社,169.
- 李纲举,罗再师. 2002. 低温烧结刚玉-莫来石推板的研制[J]. 陶瓷工
程 ,34(1):12 ~ 18.
- 李金洪,马鸿文,吴秀文. 2005. 利用高铝煤灰合成 β -Sialon 粉体的实
验研究[J]. 岩石矿物学杂志 ,24(6):643 ~ 647.
- 马鸿文. 1999. 结晶岩热力学软件[M]. 北京:地质出版社,19 ~ 37.
- 倪文,陈娜娜,赵万智,等. 1994. 莫来石的工艺矿物学特性及其应
用[J]. 地质与勘探 ,30(3) 26 ~ 33.
- 齐梅尔曼(方绍富译). 1988. 冶金和材料技术知识库[M]. 北京:冶金
工业出版社.
- 孙桂春,金建清. 2003. 软磁铁氧体烧氮窑用推板现状[J]. 磁性材
料及器件 ,2 :42 ~ 44.
- 武杏荣,曹枫,田锋,等. 2004. 添加剂对刚玉-莫来石质承烧板抗
热震性的影响[J]. 耐火材料 ,38(6) 386 ~ 388.
- 杨中正. 2006. 添加剂 CeO₂ 和 MgO 对矾土基莫来石均质料烧结性能
的影响[J]. 中国非金属矿工业导刊 ,4 :35 ~ 38.
- 周亚栋. 1994. 无机材料物理化学[M]. 武汉理工大学出版社,317 ~
321.