

碳热还原法合成 TiB_2 的反应传质机理

马爱琼, 蒋明学, 武志红

(西安建筑科技大学 材料与矿资学院, 西安 710055)

摘要: 在 XRD、SEM、能谱分析、TEM、TG-DSC 等实验分析的基础上, 对以 TiO_2 、 B_2O_3 、C 为原料, 通过碳热还原法合成 TiB_2 粉末的反应传质机理进行了研究, 阐明碳热还原法合成 TiB_2 的反应传质机理, 建立碳热还原法合成 TiB_2 的反应传质模型。研究表明: 在碳热还原 TiO_2 的过程中, 由低温到高温, 最稳定的还原产物分别是 Ti_4O_7 和 Ti_3O_5 , 尤其当温度超过 1300°C 以后, Ti_3O_5 为最稳定的还原产物。在碳热还原 TiO_2 与 B_2O_3 合成 TiB_2 的反应过程中, DDSC 曲线上有几个明显的吸热峰, 这分别对应于 $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{TiB}_2$ 的反应阶段。碳与氧化物颗粒之间是通过 CO/CO_2 气体偶实现质量传递的。在反应体系中, $\text{B}_2\text{O}_{2(\text{g})}$ 气相、 $\text{Ti}_3\text{O}_{5(\text{s})}$ 固相分别是形成 TiB_2 的前驱体。

关键词: TiB_2 ; 碳热还原; 传质机理; 传质模型

中图分类号: TQ037

文献标志码: A

Reactionary mass transfer mechanism of TiB_2 synthesized by carbothermal reduction method

MA Ai-qiong, JIANG Ming-xue, WU Zhi-hong

(College of Materials and Mineral Resources, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: On the basis of experiment analysis such as XRD, SEM, energy spectrum analysis, TEM and TG-DSC, the reactionary mass transfer mechanism of synthesizing TiB_2 by carbothermal reducing TiO_2 and B_2O_3 was studied. The reactionary mass transfer mechanism of synthesizing TiB_2 by carbothermal reduction method was analyzed, and the reactionary mass transfer model of synthesizing TiB_2 by carbothermal reduction method was built. The results show that, during carbothermal reduction of TiO_2 , the most stable reduction products are Ti_4O_7 and Ti_3O_5 from low temperature to high temperature, respectively, when the reduction temperature is over 1300°C , Ti_3O_5 is the most stable reduction product. There are several endothermic peaks on DDSC curve in the process of synthesizing TiB_2 by carbothermal reducing TiO_2 and B_2O_3 , which correspond to reaction stage of $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{TiB}_2$, respectively. The mass transfer from carbon to the oxide particle is realized by the CO/CO_2 gas couple. In reactionary system, $\text{B}_2\text{O}_{2(\text{g})}$ and $\text{Ti}_3\text{O}_{5(\text{s})}$ are the precursors of formation TiB_2 by carbothermal reduction.

Key words: TiB_2 ; carbothermal reduction; mass transfer mechanism; mass transfer model

硼化钛(TiB_2)是 Ti-B 二元系中唯一稳定的化合物^[1], 属六方晶系, 其晶体结构参数为: $a=0.30236\text{ nm}$, $c=0.32204\text{ nm}$ ^[2]。 TiB_2 的熔点高达 3225°C , 这使其成为超高温材料的首选, 硼化钛具有多方面综合优异性能, 在许多领域均有广阔的应用前景。在结构材料

方面, 由于其较高的强度与硬度, 可制造硬质工具材料和刀具、拉丝模、喷砂嘴等, 同时可以作为各种复合材料的添加剂, 在功能材料方面, 由于 TiB_2 具有与纯铁相似的电阻率, 从而在功能材料应用上大有可为。利用 TiB_2 的电性能, 还可制造 PTC 材料。利用 TiB_2

基金项目: 陕西省重点学科建设专项资金资助项目

收稿日期: 2012-05-30; 修订日期: 2013-03-08

通信作者: 马爱琼, 副教授, 博士; 电话: 029-82205798; E-mail: maaqiong@xauat.edu.cn

陶瓷优良的电性能和在过渡金属及轻金属熔体中具有稳定的稳定性,使它成为在金属蒸镀技术领域具有广泛用途的一种新型的多功能材料^[3-6]。

通常,主要通过碳热还原钛和硼的氧化物来制备 TiB_2 ^[7-11]。在 TiB_2 粉末合成过程中,为了得到合适的粉末,对反应机理的充分理解是十分必要的。研究碳热还原 TiO_2 与 B_2O_3 合成 TiB_2 的反应传质机理,不仅有助于理解 TiB_2 粉末合成反应的本质、合成反应中所出现的物相,而且对采用碳热还原法制备其他金属陶瓷粉末也有指导意义。

一直以来,关于碳热还原法合成 TiB_2 的反应机理,国内外看法并不统一。根据作者以往的热力学分析,碳热还原生成 TiB_2 的反应温度低于单质钛与单质硼的开始生成温度(约 300°C),在 TiO_2 - B_2O_3 -C 系统的优势区相图内,单质 B 与 Ti 的还原产物之间没有稳定共存区域,由单质 B 与 Ti 生成 TiB_2 的反应机理不能得到热力学证实^[12]。因此,到目前为止,对这一反应传质机理尚未完全清楚。基于此,本文作者在前人研究工作的基础上,并结合作者以往热力学分析的结论,对碳热还原法合成硼化钛的反应传质机理进行了研究,建立了碳热还原法合成硼化钛的反应传质模型。

1 实验

将 TiO_2 粉末(金红石型,纯度为 99.95%,平均粒径为 $1.75\ \mu\text{m}$)、 B_2O_3 粉末(纯度为 98.8%,平均粒径为 $2.62\ \mu\text{m}$)、石墨粉(纯度为 99.49%,平均粒径为 $0.5\ \mu\text{m}$)按 1:2:5.5(摩尔比)放入尼龙球磨罐中以蒸馏水混合,以刚玉为研磨介质,其中料:球:水的质量比为 1:5:1.5,湿磨 24 h 后,取出料浆,在烘箱中进行 110°C 、24 h 干燥,过 $88\ \mu\text{m}$ 筛。

将 3% 无水乙醇和 0.2%(质量分数)的糊精加入粉料中,搅拌碾压均匀,用内径为 $d\ 38\ \text{mm}$ 的模具,在 20 MPa 的压力下压制成为 $d\ 38\ \text{mm} \times 35\ \text{mm}$ 的圆柱形试样。将压制好的生坯试样在烘箱中进行 110°C 、24 h 干燥。

将制备好的试样置于 ZT-50-20Y 真空碳管炉内,对炉内抽真空至 50 Pa 以下,并充氩气洗炉 2~3 次,最后,在保持抽真空的条件下加热至设定的合成温度,反应温度分别设定为 900°C 、 1000°C 、 1100°C 、 1200°C 、 1300°C 、 1400°C 和 1450°C 。升温速度平均为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,在合成温度下保温 3 h,当合成反应结束后,以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率迅速冷却至室温。

采用日本理学公司生产的 D/MAX-2400 型 X 射

线衍射仪对合成试样进行 XRD 分析;采用德国耐驰公司生产的 STA409PC TG-DSC 联用分析仪对原料混合物进行热重-差示扫描量热(TG-DSC)分析;采用美国 FEI 公司生产的 Quanta 200 型扫描电子显微镜对试样进行 SEM 分析;采用日本产 JEM-3010 型高分辨率透射电子显微镜对试样进行 TEM 分析;采用英国产 INCA ENERGY250 能谱仪对试样进行能谱分析。

2 结果与讨论

2.1 合成试样的 XRD 分析与能谱分析

图 1 所示为在不同温度下保温 3 h 后合成产物的 XRD 谱。由图 1 可见,随着合成反应温度的升高, TiO_2 的碳热还原反应开始于 1100°C ,还原顺序依次为 $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{Ti}_6\text{O}_{11} \rightarrow \text{Ti}_5\text{O}_9 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$ 。

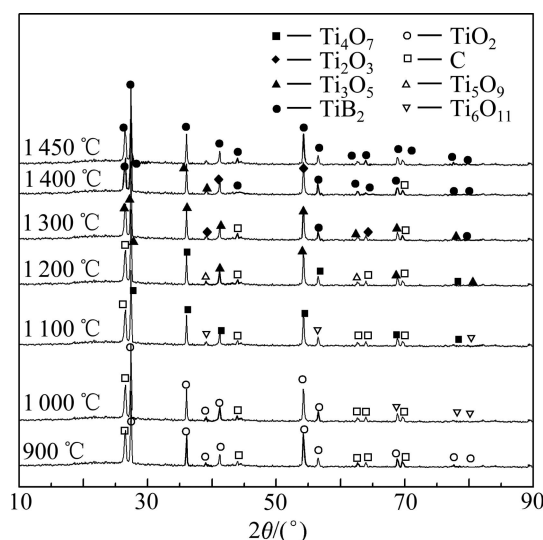


图 1 不同温度下合成产物的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of synthesized products at different temperatures

其中, Ti_4O_7 在 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ 之间稳定存在, Ti_3O_5 在 1200°C 以上稳定存在,而 Ti_2O_3 的生成温度较高,当还原反应温度超过 1300°C 以后才开始生成,随温度升高, Ti_2O_3 生成量的增加并不明显。这表明,在 TiO_2 的还原产物中,由低温到高温,最稳定的还原产物分别是 Ti_4O_7 、 Ti_3O_5 ,尤其当温度超过 1300°C 以后, Ti_3O_5 为最稳定的还原产物。

XRD 分析表明, TiB_2 的生成温度开始于 1300°C 左右,随着反应温度的升高, TiB_2 的生成量逐渐增加;当反应温度达到 1450°C 时, TiB_2 的生成已达 100%。这一点可以由图 2 所示对 1450°C 反应后所得试样的

能谱分析结果得到验证。由图 2 可见, 此时试样中存在的元素为 Ti 和 B 元素, 根据它们的摩尔分数可知产物为 TiB_2 。

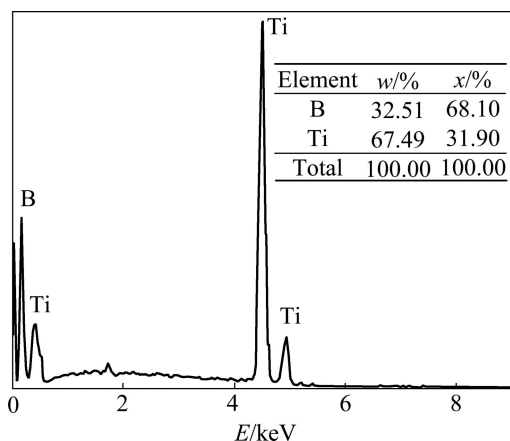


图 2 1450 °C 反应后试样的能谱分析结果

Fig. 2 Energy spectrum analysis results of synthesized product at 1450 °C

2.2 反应试样的热重-差示扫描量热(TG-DSC)分析

为了对碳热还原 TiO_2 、 B_2O_3 合成 TiB_2 的反应过程进行系统研究, 对金红石、石墨和氧化硼(摩尔比为 1:2:5.5)的混合物在标准状况下进行热重-差示扫描量热(TG-DSC)分析, 分析结果如图 3 所示。图 3 中 dW/dt 为微商热重, W 为质量损失率, t 为时间; dH/dt 为热流率, H 为热流。

由图 3 可看出, 在反应发生的几个阶段均有质量损失, 这对于 DTG 曲线而言尤为明显。在低温时(100 °C 左右)的微小质量损失是由于温度升高, 吸附水的挥

发所致, 此时的质量损失率为 0.55%, 在 DDSC 曲线上表现为吸热。626 °C 左右, 在 DTG 曲线上有一个较小的质量损失峰, 对应于 DDSC 曲线, 为一个明显的吸热峰, 这与在此温度下, 混合物中的非晶态 B_2O_3 转变为熔融液态吸热有关。在高温下, DDSC 曲线上出现了几个吸热峰, 这分别对应于 TiO_2 被碳逐级还原形成 Ti_4O_7 、 Ti_3O_5 、 Ti_2O_3 和 TiB_2 。由 TG 曲线可见, 在从室温到 1400 °C 的温度范围内, 质量损失为 17.12%, 低于理论质量损失, 这与加热到最高温度以后, 没有保温一段时间有关。由 DDSC 曲线可见, 对应于 1000 °C 以上的 4 个吸热峰, 在 DSC 曲线上表现为连续的吸热, 根据热力学计算结果, 这些峰值所对应的温度, 与表 1 所列的反应开始温度一致, 并且反应的焓变 ΔH 与 DSC 分析结果吻合, 表中所列的反应在相应温度下的焓变 ΔH 分别为 7.46、70.06、139.31 和 285.33 kJ/mol, 因此, 形成 TiB_2 的反应属吸热反应。由此可见, TG-DSC 分析与热力学计算结果完全吻合, 由前面的 XRD 分析结果, 这些物相组成已得到相应的实验验证, 这进一步证实了 Ti_3O_5 是形成 TiB_2 的先驱产物, 而并非 TiO 或单质 Ti。由热力学计算结果可知, 由 Ti_3O_5 、 Ti_2O_3 形成 TiO 和单质 Ti 的温度分别高达 1752 和 2139 K, 在此温度下, TiB_2 的合成反应早已进行完全。

2.3 合成产物的显微形貌分析

采用扫描电镜、透射电镜对不同温度下合成产物的显微形貌进行了分析, 其结果如图 4 所示。由图 4 可见, 当反应温度为 1100 °C 时(见图 4(a)), 合成 TiB_2 的反应并没有开始, 从图中仍可见到片状的石墨颗粒,

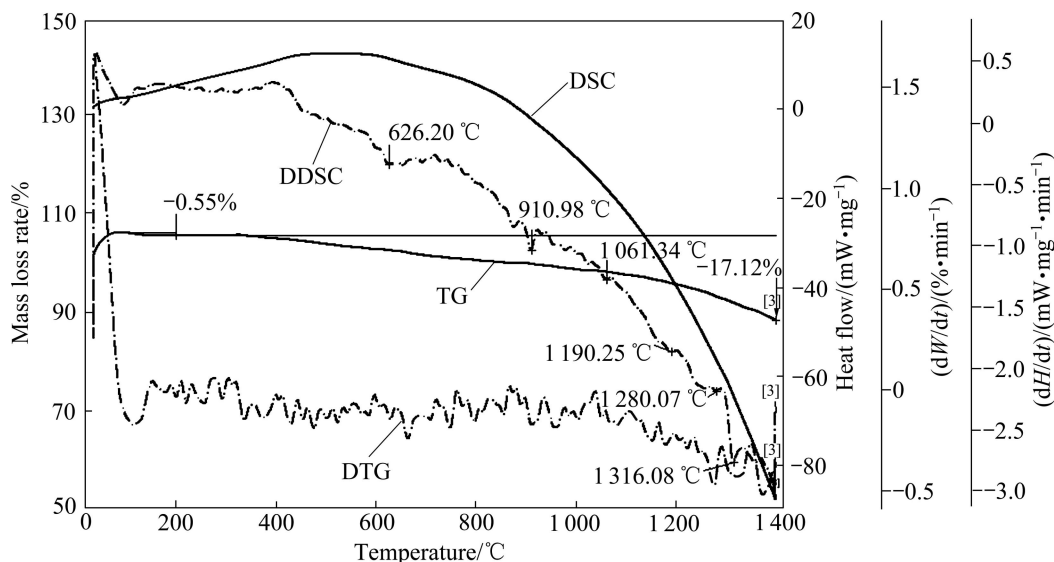


图 3 金红石-石墨-氧化硼混合物的 TG-DSC 曲线

Fig. 3 TG-DSC curves for mixture of rutile-graphite-boride

表 1 热力学计算标准状况下 Ti₄O₇、Ti₃O₅、Ti₂O₃ 和 TiB₂ 的形成温度

Table 1 Forming temperatures of Ti₄O₇, Ti₃O₅, Ti₂O₃ and TiB₂ from thermal calculation

Reaction	$\Delta G_R/(J \cdot mol^{-1})$	Forming temperature/°C
$4TiO_{2(s)}+C_{(s)}=Ti_4O_{7(s)}+CO_{(g)}$	$\Delta G_R=267\,503-196.88T$	1 085.7
$3Ti_4O_{7(s)}+C_{(s)}=4Ti_3O_{5(s)}+CO_{(g)}$	$\Delta G_R=255\,707-174.05T$	1 196.1
$2Ti_3O_{5(s)}+C_{(s)}=3Ti_2O_{3(s)}+CO_{(g)}$	$\Delta G_R=245\,225-157.654T$	1 282.5
$Ti_3O_{5(s)}+3B_2O_3+14C_{(s)}=3TiB_{2(s)}+14CO_{(g)}$	$\Delta G_R=3\,751\,336-2\,389.693T$	1 296.8

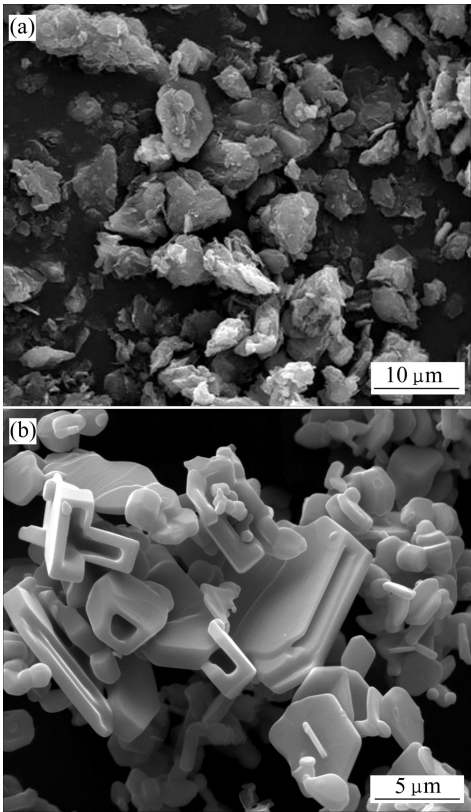


图 4 合成产物的 SEM 像
Fig. 4 SEM image of synthesized products: (a) 1 100 °C; (b) 1 450 °C

这表明，在此条件下，TiO₂ 的还原反应刚刚开始；当温度升高到 1 450 °C 时(见图 4(b))，合成 TiB₂ 的反应已经完成，产物为基本发育完整的六方短柱状 TiB₂ 晶粒，可以清晰地看到在 TiB₂ 晶粒中存在大大小小的孔洞，这表明在合成 TiB₂ 的反应中，存在气相传质机理，反应中有 CO 等气体释放。

图 5 所示为 1 450 °C 合成条件下 TiB₂ 的 TEM 像。由图 5(a)所示，TiB₂ 晶粒发育较完整，呈规则的六方柱状。由图 5(b)所示，在 TiB₂ 晶粒中有许多小而开放的孔洞结构，显而易见，这些孔洞是由于反应过程中有诸如 CO 和 CO₂ 等气体释放而留下的。由此可见，SEM、TEM 分析的结果与 XRD、能谱分析和热力学分析结果完全吻合。

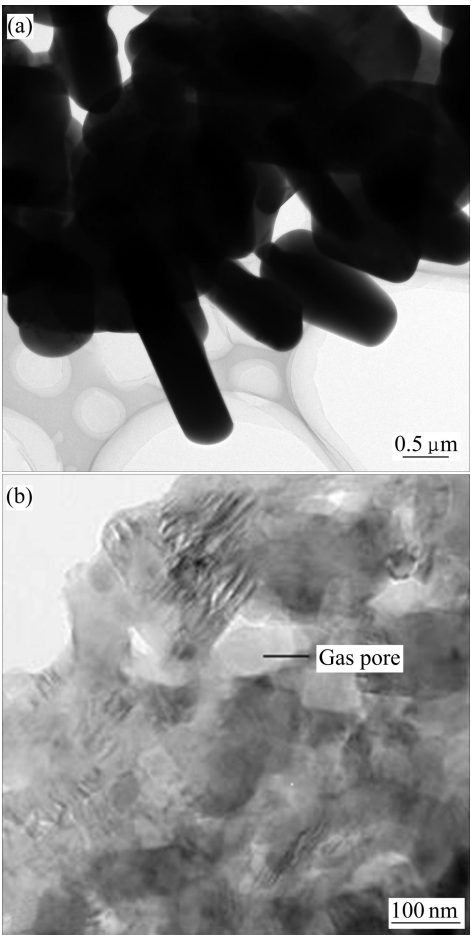


图 5 1 450 °C 合成产物的 TEM 像
Fig. 5 TEM images of product synthesized at 1 450 °C: (a) Micrograph of TiB₂ crystal grain; (b) Gas pore in TiB₂ crystal grain

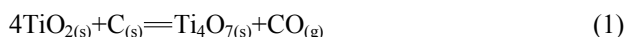
3 碳热还原法合成 TiB₂ 的反应传质机理探讨

WEIMER 等^[13-14]、BERGER 等^[15-17]经过长期的实验研究认为，通常的碳热还原反应可以描述为由两种固态反应物(如 C 和 TiO₂ 颗粒)反应生成新的固相产物(如 Ti₄O₇、Ti₃O₅ 等)和气相(CO)，在此条件下，其中的一种固态反应物就是反应的前驱体或者认为新的

固相产物由两种气相中间产物形成。

由图 4(b) 和 5(b) 可知, 合成的 TiB_2 颗粒中含有许多孔洞。图 6 所示为作者以往热力学分析中所绘制的 $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-C}$ 系统的优势区相图^[12]。由图 6 可见, 图中实线部分区域为 B-C-O 系统中各物相的稳定存在区域, 虚线区域为 Ti-C-O 系统中各物相的稳定存在区域。图中 Ti-C-O 系统和 B-C-O 系统有部分重叠区域, 其中 $\text{B}_2\text{O}_2\text{-Ti}_3\text{O}_5\text{-C}$ 重叠面积最大, 这表明, 反应过程中的质量传递是通过 CO/CO_2 气体偶来实现的。根据前面的 XRD 分析和 TG-DSC 分析, 并结合此处的优势区相图分析可见, 在反应体系中, B_2O_2 、 Ti_3O_5 分别是形成 TiB_2 的前驱体。根据这一结论和实验研究结果可知, 碳热还原法合成 TiB_2 的反应传质过程分为 3 个阶段, 这 3 个阶段的反应传质模型如图 7 所示。

由图 7 可见, 反应第一阶段所涉及到的反应为



随着反应温度升高, 固态 C 颗粒与 TiO_2 颗粒扩散速率加快, 反应活性增强, 二者在接触边界发生反应,

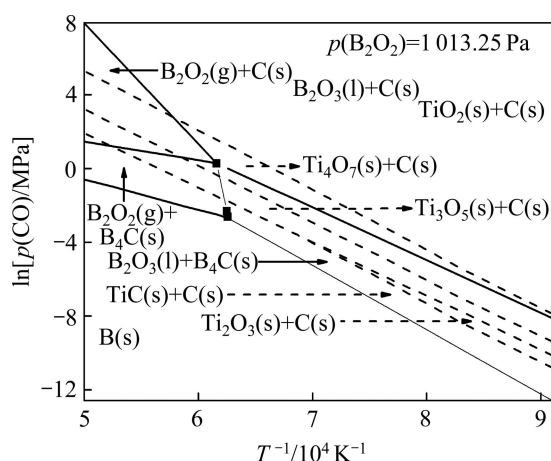


图 6 $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-C}$ 系统的优势区相图^[12]

Fig. 6 Diagram of stability relations of phases in $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-C}$ system^[12]

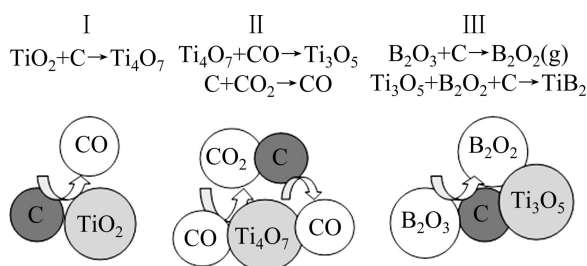
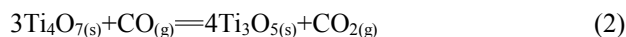


图 7 碳热还原法合成 TiB_2 的反应传质模型

Fig. 7 Reaction mass transfer model of TiB_2 synthesized by carbothermal reduction

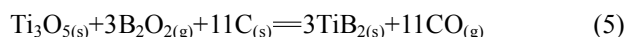
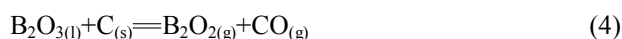
反应属固相反应过程。XRD 分析证实, 这一阶段的反应开始于 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 左右, 与热力学计算的反应开始温度吻合。

反应第二阶段所涉及到的反应为



随着 Ti_4O_7 的生成, 在反应过程中伴随有 CO 气体释放并充当还原剂进一步还原 Ti_4O_7 , 此时的反应属于气-固相反应, 由于 CO 气相扩散速率高于固态 C 的, 反应将不局限于物料直接接触的界面, 而可能是沿整个反应物颗粒的自由表面同时进行。而通过 CO_2 气体平衡来实现 CO 的还原能力很可能是这一阶段的还原机理, 通过 CO/CO_2 气体偶来实现氧化物颗粒与碳颗粒之间的质量传递。因此, 和第一阶段反应相比, 这一阶段, 由于气态分子扩散迅速, 反应速率较快, 此阶段的反应由化学反应速率所控制。实验证实, 这一阶段的反应温度开始于 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 左右。

合成反应第三阶段所涉及到的反应为



在这一阶段由于涉及 B_2O_3 被还原及产物相 TiB_2 的生成, 通过热力学分析, 以上 3 个反应, 应是在还原剂 C 的参与下完成的, 且以上 3 个反应中, 由于 B_2O_3 被 C 还原生成 $\text{B}_2\text{O}_2(\text{g})$ 气相的开始反应温度较高, 而 $\text{B}_2\text{O}_2(\text{g})$ 气相是合成 TiB_2 的过程中 B 的来源。因此, 和反应第二阶段相比, 这一阶段的反应速率有所下降, 由 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{l})$ 液相通过固态 C 的扩散应是整个反应的控制步骤。

4 结论

1) XRD 分析和能谱分析证明, 在碳热还原 TiO_2 的过程中, 由低温到高温, 最稳定的还原产物分别是 Ti_4O_7 和 Ti_3O_5 , 尤其当温度超过 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 以后, Ti_3O_5 为最稳定的还原产物。

2) TG-DSC 分析证明, 在碳热还原 TiO_2 与 B_2O_3 合成 TiB_2 的反应过程中, DDSC 曲线上有几个明显的吸热峰, 其分别对应于以下反应过程 $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{TiB}_2$ 。

3) 描述了碳热还原 TiO_2 与 B_2O_3 合成 TiB_2 的反应传质机理, 在反应体系中, $\text{B}_2\text{O}_2(\text{g})$ 和 $\text{Ti}_3\text{O}_5(\text{s})$ 分别是形成 TiB_2 的前驱体。

REFERENCES

- [1] 陈肇友. ZrB_2 与 TiB_2 质耐火材料[J]. 耐火材料, 2000, 34(4): 224–229.
CHEN Zhao-you. ZrB_2 and TiB_2 refractories[J]. Refractory, 2000, 34(4): 224–229.
- [2] MROZ C. Annual material review: Titanium diboride[J]. Am Ceram Soc Bull, 1994, 73(6): 136–137.
- [3] 向新, 秦岩. TiB_2 及其复合材料研究进展[J]. 陶瓷学报, 1999, 20(2): 112–117.
XIANG Xin, QIN Yan. Development of research on TiB_2 and its composites[J]. Journal of Ceramics, 1999, 20(2): 112–117.
- [4] WANG Yu-jin, PENG Hua-xin, YE Feng, ZHOU Yu. Effect of TiB_2 content on microstructure and mechanical properties of in-situ fabricated $\text{TiB}_2/\text{B}_4\text{C}$ composites[J]. Transaction Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(s2): s369–s373.
- [5] CAO Guo-jian, XU Hong-yu, ZHENG Zhen-zhu, GENG Lin, NAKA M. Grain size effect on cyclic oxidation of $(\text{TiB}_2+\text{TiC})/\text{Ni}_3\text{Al}$ composites[J]. Transaction Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(7): 1588–1593.
- [6] KRISHNARAO R V, SUBRAHMANYAM J. Studies on the formation of TiB_2 through carbothermal and B_2O_3 reduction of TiO_2 [J]. Mater Sci Eng A, 2003, 362: 145–151.
- [7] 王化章, 汤啸, 杨建红. 氯化物熔体中电化学合成硼化钛[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(2): 34–38.
WANG Hua-zhang, TANG Xiao, YANG Jian-hong. Electrochemical synthesis TiB_2 in chloride molten salts[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1997, 7(2): 34–38.
- [8] 张廷安, 杨欢, 牛丽萍. 镁热还原自蔓延高温合成硼化钛微粉的动力学[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 567–570.
ZHANG Ting-an, YANG Huan, LIU Li-ping. Kinetics of preparation of titanium boride by SHS[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(4): 567–570.
- [9] KANG SHIN H, KIM DEUG J. Synthesis of nano-titanium diboride powders by carbothermal reduction[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(2): 715–718.
- [10] BRUCE N BECKLOFF, JACK W, LACKEY. Process-structure-reflectance correlations for TiB_2 films prepared by chemical vapor deposition[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(3): 503–512.
- [11] DARREN A H, MARC A M. Consolidation of combustion-synthesized titanium diboride-based materials[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(2): 375–381.
- [12] 马爱琼, 蒋明学. 硼化钛合成反应机理的优势区相图叠加分析[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(6): 1409–1414.
MA Ai-qiong, JIANG Ming-xue. Predominance area phase diagram analysis about synthetic reaction mechanism of TiB_2 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(6): 1409–1414.
- [13] WEIMER A, NILSEN K J, COCHRAN G A. Kinetics of carbothermal reduction synthesis of beta silicon carbides[J]. Aiche J, 1993, 39: 493–503.
- [14] WEIMER A W, WILLIAM G M, RAYMOND P R. Kinetics of carbothermal reduction synthesis of boron carbide[J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(9): 2509–2514.
- [15] BERGER L M, GRUNER W, LANGHOLF E. On the mechanism of carbothermal reduction processes of TiO_2 and ZrO_2 [J]. Int J Refract Met & Hard Mater, 1999, 17: 235–243.
- [16] BERGER L M, LANGHOLF E. Mass spectrometric investigations on the carbothermal reduction of titanium dioxide[J]. J Mater Sci Lett, 1999, 18: 1409–1412.
- [17] BERGER L M, GRUNER W. Investigation of the effect of a nitrogen-containing atmosphere on the carbothermal reduction of titanium dioxide[J]. Int J Refract Met & Hard Mater, 2002, 20: 235–251.

(编辑 李艳红)