

莫来石抗氧化外涂层的制备及抗氧化性能

杨 强¹ 黄剑锋^{*1} 杨 婷² 曹丽云¹ 吴建鹏¹

(¹ 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室陕西科技大学

材料科学与工程学院, 西安 710021)

(² 西安交通大学材料科学与工程学院, 西安 710049)

摘要: 以莫来石粉体($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)为原料,采用水热电泳沉积法在 C/C-SiC 复合材料表面制备了莫来石外涂层。借助 XRD 和 SEM 等对涂层的晶相组成和显微结构进行了表征。研究了水热沉积电压对莫来石外涂层相组成、形貌及高温抗氧化性能的影响。结果表明:外涂层主要由莫来石晶相组成。当沉积电压控制在 120~180 V 范围内时,莫来石外涂层的致密程度、厚度及抗氧化性能随着沉积电压的升高而提高。当沉积电压达到 210 V 时,制备的外涂层出现疏松、裂纹等缺陷,抗氧化性能减弱。抗氧化测试表明与包埋法制备的 SiC-C/C 涂层试样相比,莫来石-SiC-C/C 涂层试样的抗氧化性能明显提高。当沉积电压为 180 V 时,制备的复合涂层试样可在 1500 °C 的空气气氛下有效保护 C/C 复合材料 164 h,其失重仅为 1.75%。

关键词: C/C 复合材料; 莫来石外涂层; 水热电泳沉积法; 沉积电压

中图分类号: O613.71; O613.72; TB332

文献标识码: A

文章编号: 2011-4861(2011)05-0907-06

Preparation and Anti-oxidation Property of Mullite Protective Outer Coating

YANG Qiang¹ HUANG Jian-Feng^{*1} YANG Ting² CAO Li-Yun¹ WU Jian-Peng¹

(¹Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, School of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

(²School of Material Science and Engineering, Xian Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Mullite coating was deposited on C/C-SiC composites by a hydrothermal electrophoretic deposition process using mullite powder as source material. The phase composition and microstructure of the as-prepared coating was characterized by X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The influence of hydrothermal deposition voltage on phase composition, microstructure and high temperature oxidation resistance of the as-prepared coating was investigated. Results show that the outer layer is mainly composed of mullite phase. The thickness, density and anti-oxidation property of mullite coating are improved when the deposition voltage is increased from 120 V to 180 V. However, loose coating with some cracks will be formed at a higher voltage of 210 V and the corresponding oxidation resistance ability is weakened. The anti-oxidation property of the mullite-SiC-C/C sample is obviously improved in comparison with SiC-C/C substrate. The mullite coating prepared at 180 V exhibits excellent anti-oxidation property, which can effectively protect C/C composites from oxidation in air at 1500 °C for 164 h with a weight loss of 1.75%.

Key words: carbon/carbon composites; mullite coating; hydrothermal electrophoretic deposition process; deposition voltage

收稿日期:2010-06-07。收修改稿日期:2011-01-08。

国家自然科学基金(No.51072108);教育部博士点基金(No.20070708001);新世纪优秀人才支持计划基金(NECT-06-0893);陕西省教育厅科研计划项目(No.2010JK444)陕西科技大学科研创新团队基金(TD09-05);陕西科技大学研究生创新基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hjfnpu@163.com; two-cows@163.com

0 引言

碳/碳(C/C)复合材料是以碳纤维为增强相的碳基复合材料,是 20 世纪 60 年代后期发展起来的一种新型高温结构材料。由于碳/碳复合材料热膨胀系数低、密度低、耐烧蚀、耐腐蚀、摩擦系数稳定、导热导电性能好、高强度、高模量等特点,使得碳/碳复合材料被广泛应用于航空、航天及民用工业领域^[1]。但是,C/C 复合材料在温度超过 450 °C 就开始氧化,导致在高温下不能发挥优异的力学性能。从而限制了其作为高温结构材料在氧化气氛下的广泛应用^[2-7]。因此,防氧化成为 C/C 复合材料应用的关键。C/C 复合材料的氧化防护主要采取以下两种措施:一是抗氧化基体改性法。其主要目的是使得 C/C 基体本身能够耐氧化;二是抗氧化涂层法,其本质是利用高温涂层隔离氧和 C/C 基体来达到防氧化的目的。但是采用单一的涂层很难长时间保护 C/C 复合材料,而采用多层复合涂层可以达到这个效果^[2-3]。在多层复合涂层体系里面,主要以与 C/C 基体具有良好物理化学相容性的 SiC 陶瓷材料作为内涂层,然后在其表面涂覆具有良好热稳定性、相容性和阻氧能力的外涂层。作为外涂层的材料有很多种,例如硅酸钇涂层^[5]、ZrO₂-SiO₂ 涂层^[6]、SiC 晶须增韧 MoSi₂-SiC-Si 涂层^[7]等。其中莫来石作为 C/C-SiC 外涂层使用具有以下优点^[8-10]:(1)具有较高的热稳定性和抗氧化性能,熔点大于 1 800 °C。(2)热膨胀系数与 SiC 非常接近,在高温下热应力很小,匹配性很好^[11]。(3)在高温下可以生成低氧渗透率的 SiO₂ 相和高温稳定性良好的 α -Al₂O₃ 相,可以大大提高涂层的高温抗氧化性能。研究表明,以莫来石作为涂层材料,可以大大提高 C/C 复合材料的抗氧化性能。Damjanovic 等^[12]采用溶胶-凝胶法在 SiC-C/C 材料表面制备了莫来石涂层,并在 1 200~1 550 °C 测试了莫来石涂层的保护性能。吕振林^[13]等人同样也用溶胶-凝胶法在 SiC 材料表面制备了莫来石涂层,发现莫来石涂层可显著提高 SiC 材料的高温抗氧化性能。兰逢涛^[14]等采用喷涂法在 SiC-C/C 复合材料表面制备了堇青石-莫来石复合涂层,发现这种复合层可以在 1 300 °C 下保护 C/C 复合材料达到 200 h,并经历了 11 次的热震。黄剑锋等采用二次包埋法制备的莫来石-Al₂O₃-SiC 复合涂层^[9]以及采用一次包埋法制备的 Al₂O₃-莫来石-SiC-Al₄SiC₄ 复合涂层^[10]对 C/C 复合材料的抗氧化保护具有很好的效果。

水热电泳沉积是一种在较低温度下制备致密涂层的新技术,它综合了电泳沉积法和水热法两者的优点。采用该方法已经在 SiC-C/C 材料表面成功制备了多种体系的外涂层^[15-17]。本研究采用水热电泳沉积法在 C/C-SiC 基体表面制备了莫来石高温抗氧化涂层。研究了沉积电压对莫来石涂层晶相及显微结构的影响,并对涂层的抗氧化性能进行了测试。

1 实验部分

1.1 莫来石粉体的制备

将 5 mL 的正硅酸乙酯(TEOS)、无水乙醇、蒸馏水以 1:4:2 的体积比混合,并加入催化剂稀盐酸,调节 pH=2,在磁力搅拌器上均匀搅拌 1 h 预水解。按照莫来石(3Al₂O₃·2SiO₂)的组成,用电子天平(精确到 0.01 g)精确称取 25.12 g 的九水硝酸铝(Al(NO₃)₃·9H₂O)并置于含有 25 mL 去离子水的烧杯中,于常温下在磁力搅拌器上均匀搅拌直到铝盐完全溶解。而后,把得到的铝盐溶液倒入水解好的 TEOS 中,一边搅拌,一边用氨水调节其 pH=4.5。把得到的溶胶置于烘箱中,在烘箱温度 60 °C 下烘干为干凝胶。将烘干后的前驱体粉末置于坩埚中,并在 1 300 °C 煅烧,最终得到粉体。

1.2 C/C-SiC 复合材料的制备

将密度约 1.7 g·cm⁻³ 的 2D-C/C 复合材料切割成 10 mm×10 mm×10 mm 的试样。采用 320 目(46.2±1.5 μm)砂纸将试样磨去棱角并用 800 目(21.8±1 μm)砂纸抛光后,用无水乙醇清洗干净,然后于烘箱内 80 °C 下烘干。SiC 内涂层采用包埋法制备。包埋粉料为:65%~75%(质量分数,下同)Si 粉(-300 目,<53 μm),10%~20% C 粉(-300 目,<53 μm)和 5%~9% Al₂O₃(-350 目,<45 μm),将预处理后的 C/C 试样放入石墨坩埚,并埋入上述粉料中,将石墨坩埚放入石墨作加热体的立式真空炉中。将炉温从室温升至 2 000 °C,保温 2 h,制得 SiC 内涂层。

1.3 莫来石外涂层的制备

称取 3 g 莫来石粉体,加入 150 mL 异丙醇溶液中,再超声震荡 20 min 后磁力搅拌 12 h;再将 0.3 g 的碘单质加入到上述悬浮液中,超声震荡 20 min 后磁力搅拌 12 h,制得均匀稳定的莫来石悬浮液。将配制好的悬浮液倒入水热电泳沉积反应釜中,将预先制备好的 SiC-C/C 基体固定于阴极,密封反应釜。将反应釜放在电炉内加热,并在 120 °C 下保温 60 min。然后接通电源,沉积电压控制在 120~

210 V, 水热电泳沉积 10 min 后切断电源并关闭电炉。待水热釜冷却到室温后, 取出试样置于 60 ℃ 烘箱中干燥 4 h 后即可得到均匀涂覆的涂层试样。

1.4 涂层的表征及性能测试

采用日本理学 Rigaku D/MAX2200PC 型 X 射线衍射仪(XRD)分析涂层表面的晶相组成, 其实验条件为 Cu 靶 $K\alpha$ 线($\lambda=0.15418$ nm), 石墨晶体单色器, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 狭缝 DS=1。采用日本 JEOL 公司的 JSM-6390A 型扫描电子显微镜(SEM)观察涂层试样的表面、断面显微结构以及试样抗氧化之后的表面形貌, 其中加速电压为 30 kV, 最高放大倍数 300 000。在 1 500 ℃ 的空气气氛下对涂层试样进行恒温静态抗氧化性能测试。

在测试过程中定期从高温管式电炉中取出试样, 冷却后采用误差为 ± 0.1 mg 的分析天平对试样称重。涂层试样的氧化失重率(WLO)、单位面积的失重量(WL)及失重速率(WLR)的计算分别如式(1)~(3)

所示。

$$WLO = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$WL = \frac{m_0 - m_1}{S} \times 100\% \quad (2)$$

$$WLR = \frac{m_0 - m_1}{St} \times 100\% \quad (3)$$

其中 m_0 为涂层试样的初始重量, m_1 为涂层试样氧化一定时间后的重量, S 为试样的表面积, t 为氧化时间。

2 结果与讨论

2.1 所制备粉体的形貌与相组成

图 1 为溶胶-凝胶法制备的粉体的 XRD 图与 SEM 照片。从图中可以看出, 所制备的粉体为单一物相的莫来石粉体, 粉体的形貌为球形或类球形, 粒径在 40 nm~0.3 μ m。

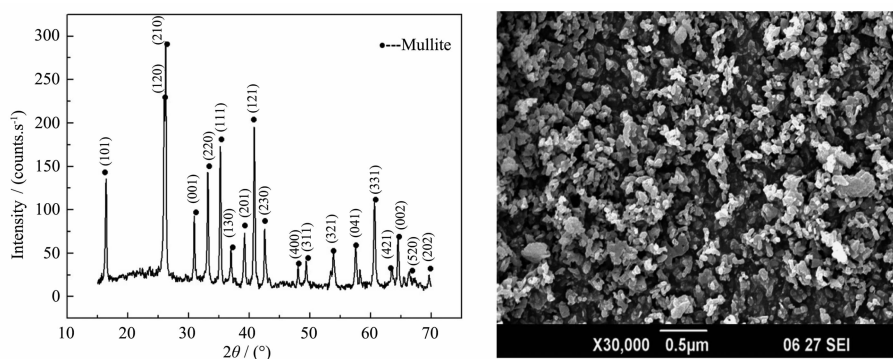


图 1 溶胶-凝胶法制备的粉体的 XRD 图和 SEM 照片

Fig.1 XRD pattern and SEM image of the mullite powders prepared by sol-gel process

2.2 涂层的相组成分析

图 2 为不同沉积电压下所制备的莫来石-SiC-C/C 试样表面的 XRD 图。从图 2 可以看出: 120~210 V 沉积电压范围内, 涂层的 XRD 图均出现了莫来石晶相衍射峰, 符合初始粉体的物相构成。

但是在 120 和 150 V 沉积电压下, 还出现了 SiC 的衍射峰, 可以推断出, 此时制备的莫来石外涂层可能较薄或者不均匀。随着沉积电压的升高, 莫来石晶相的衍射峰逐渐增强, SiC 的衍射峰消失。沉积电压升高为 210 V 时, 莫来石晶相衍射峰明显而且尖锐, 强度最强。由此可见, 涂层中莫来石晶相的结晶程度有所改善。

2.3 涂层的显微结构分析

图 3 为不同沉积电压下制备的莫来石-SiC-C/C

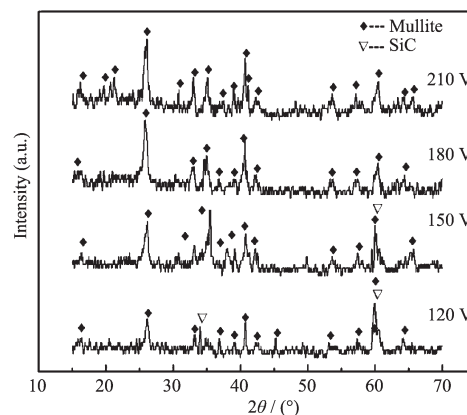
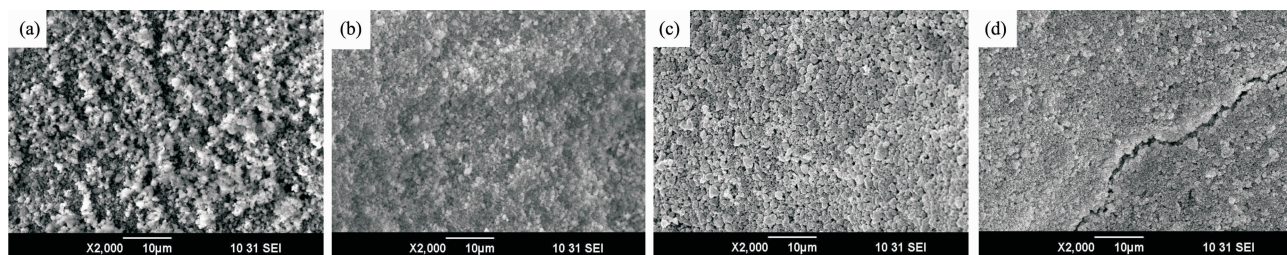


图 2 不同沉积电压下制备的莫来石-SiC-C/C 试样表面的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the mullite-SiC-C/C samples prepared at different voltages



(a) 120 V; (b) 150 V; (c) 180 V; (d) 210 V

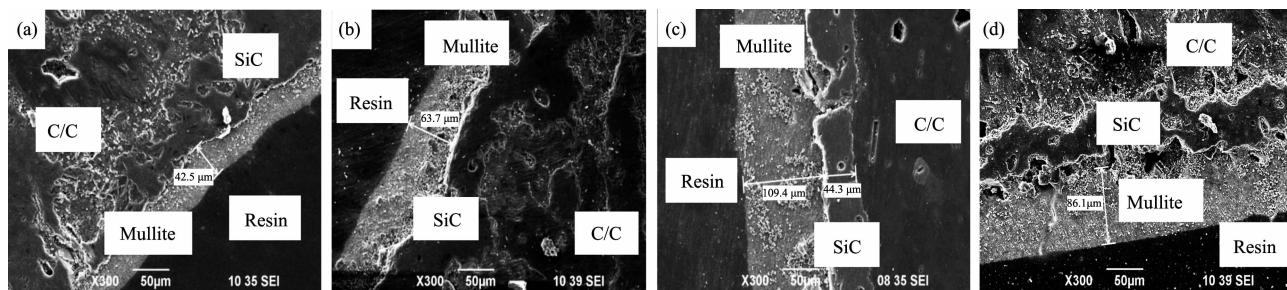
图 3 不同沉积电压制备的莫来石-SiC-C/C 试样的表面 SEM 照片

Fig.3 Surface SEM images of the mullite-SiC-C/C samples prepared at different voltages

试样的表面 SEM 照片。由图 3 可以看出:当沉积电压为 120 V 时,所制备的涂层结构松散且不均匀,有微孔和裂纹存在,不能完全覆盖 SiC 内涂层,这和图 3 中的沉积电压在 120 V 下涂层衍射峰微弱且有少许 SiC 的衍射峰是完全吻合的。当沉积电压控制在 120~180 V 时,随着沉积电压的升高,涂层的均匀性和致密性都有了一定的提高。当沉积电压上升到 180 V,涂层表面变得非常致密均匀。当沉积电压过高达到 210 V 时,涂层表面出现了明显裂纹等缺陷。

图 4 为不同沉积电压制备的莫来石-SiC-C/C 试样的断面 SEM 照片。从图 4(a)可以看出,沉积电压

较低时,涂层较薄而且厚度不均匀。随着沉积电压的升高,莫来石外涂层的厚度逐渐增加。当沉积电压升高至 180 V 时(图 4(c)),涂层的厚度达到了 109.4 μm ,整个涂层厚度均匀且致密,内外涂层结合比较紧密,没有出现贯穿性裂纹。当沉积电压升高到 210 V 时,外涂层中出现了明显的贯穿性裂纹。这可能是在过高的沉积电压下,涂层的沉积速率过快,导致涂层的内应力增大,较大的内应力影响了内外涂层之间的结合并导致了裂纹的产生,这对涂层的抗氧化性能有较大影响。



(a) 120 V; (b) 150 V; (c) 180 V; (d) 210 V

图 4 不同沉积电压制备的莫来石-SiC-C/C 试样的断面 SEM 照片

Fig.4 Cross-section SEM images of the mullite-SiC-C/C samples prepared at different voltages

2.4 涂层的抗氧化性能分析

图 5 是 SiC-C/C 试样和不同沉积电压下制备的莫来石-SiC-C/C 试样在 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 下空气中的静态氧化失重曲线。从图 5 中可以看出:采用包埋法制备的 SiC-C/C 涂层试样在 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 下氧化 16 h 后氧化失重高达 2.42%,这说明单一的 SiC 涂层对 C/C 复合材料保护能力较差,不能对 C/C 复合材料进行长时间的有效保护。而在 SiC-C/C 表面沉积了莫来石外涂层后,涂层的抗氧化性能有了显著的提高,而且当沉积电压控制在 180 V 以下时,随着沉积电压的升高,所制备的莫来石-SiC-C/C 试样的抗氧化性能逐渐增强。其中,当沉积电压为 180 V 时,所制备的莫

来石-SiC 复合涂层在 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 下可以有效保护 C/C 达到 164 h,试样的氧化失重仅为 1.75%,具有优异的抗氧化性能。而当沉积电压升高到 210 V 时,试样的抗氧化性能反而下降,结合图 3(d)可知,这时外涂层中产生的贯穿性裂纹为氧气的进入提供了直接通道。

图 6 是在 180 V 沉积电压下制备的莫来石-SiC-C/C 试样在 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 下空气中的等温氧化曲线。从图中可以看出涂层氧化 164 h 后的失重仅为 3.9 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$,相应的氧化速率为 $2.4\times 10^{-2} \text{mg}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 。研究表明,对于具有涂层的 C/C 复合材料,在其氧化质量损失过程中,涂层的抗氧化性能主要由以

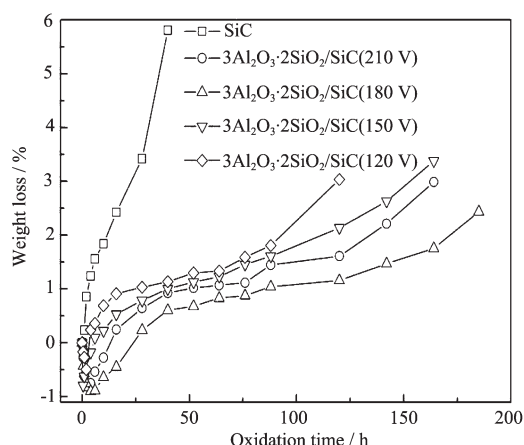


图5 SiC-C/C 试样和不同沉积电压下制备的莫来石-SiC-C/C 试样在 1 500 °C 下空气中的静态氧化曲线

Fig.5 Isothermal oxidation curves of the SiC-C/C sample and the mullite-SiC-C/C samples prepared at different voltages in air at 1 500 °C

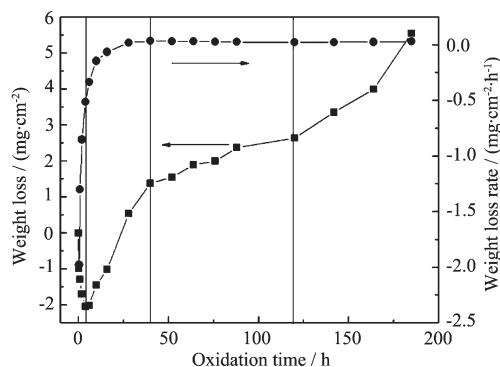


图6 在 180 V 沉积电压下制备的莫来石-SiC-C/C 试样在 1 500 °C 下空气中的等温氧化曲线

Fig.6 Isothermal oxidation curves of the mullite-SiC-C/C sample prepared at 180 V in air at 1 500 °C

下几个过程所决定:

(1)氧由环境/莫来石层界面扩散穿过莫来石层向 SiC/莫来石界面迁移;(2)氧通过涂层缺陷或晶界向 SiC 涂层/基体界面的快速迁移;(3)在 SiC/莫来石界面处,氧与 SiC 发生反应;(4)在 SiC 涂层/基体界面处氧与碳发生氧化反应。从图 6 中可知,涂层试样的氧化可以分为 4 个阶段。氧化时间为 0~4 h 为第一阶段,涂层试样迅速增重到极值。结合图 7 未氧化、氧化 40 h 后的 XRD 图,可知在 0~40 h 的氧化时间内,外涂层的晶相依然为莫来石晶相,而且结晶度改善,但外涂层粗糙而且存在孔洞(图 8(a))。据此可以推断,在 0~4 h 的氧化时间内,外涂层的物相和形貌基本没有发生变化,而且试样迅速增重。这可能

是氧气通过莫来石外涂层中的缺陷扩散到莫来石-SiC 界面上^[17],在莫来石-SiC 界面处形成了玻璃层(反应 4~5),这是造成试样增重的主要原因,这一阶段主要是受过程(3)控制。



氧化时间为 4~40 h 为第二阶段,涂层表现为失重,试样的氧化失重与时间大致满足抛物线规律,在界面处形成的 SiO₂ 玻璃层作为缓冲层与 C/C 基体和外涂层完全润湿。莫来石外涂层在不断溶解于玻璃层的同时,也在不断分解出 Al₂O₃(反应(6)),这一阶段依然是由过程(3)控制。氧化 40~120 h 为第三阶段,试样进入了稳态氧化阶段,氧化失重速率基本保持不变,随着莫来石外涂层的不断溶解,硅酸盐玻璃膜也逐渐增厚,涂层表面也变得光滑均匀(图 8(b), (c))。涂层中出现很多白色的晶体,这可能是 Al₂O₃ 微晶(图 7)。硅酸盐玻璃层具有优良的阻氧能力和自愈合能力,使得 C/C 复合材料获得较好的保护效果,这一阶段涂层试样的氧化速度主要由过程(2)控制。

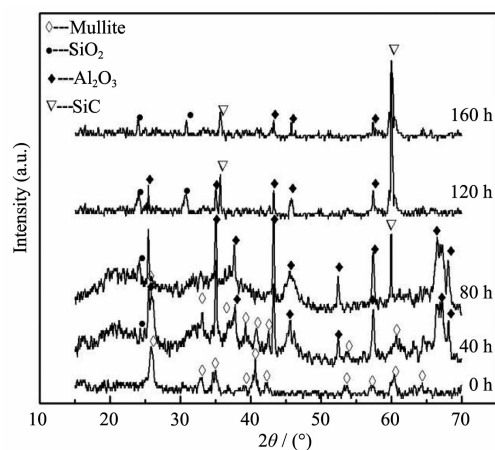


图7 在沉积电压 180 V 下所制备莫来石-SiC-C/C 试样在 1 500 °C 下氧化不同时间后表面 XRD 图

Fig.7 Surface XRD patterns of the mullite-SiC-C/C sample prepared at 180 V after oxidation at 1 500 °C in air for different hours

氧化时间为 120~164 h 为第四阶段,试样氧化失重与氧化时间几乎成直线关系,氧化失重比较严重,结合图 7 可知,涂层中出现了 SiC 相,所有衍射峰的强度减弱,说明玻璃层已经变的很薄。再结合图 8(d)可知,涂层中出现了孔洞等缺陷。这可能是由于

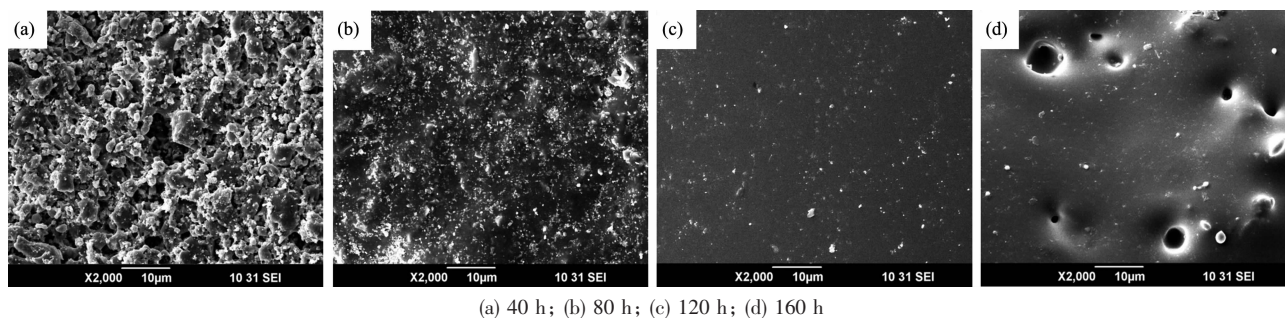


图 8 在沉积电压 180 V 下制备的莫来石-SiC-C/C 试样在 1 500 °C 下氧化不同时间的表面 SEM 照片

Fig.8 Surface SEM images of the mullite-SiC-C/C sample prepared at 180 V after oxidation at 1 500 °C in air for different hours

高温长时间氧化后玻璃层的挥发导致涂层变薄,氧很容易渗透过玻璃层和 C/C 基体界面与基体发生反应并放出气体(反应 7~8)。这时,C/C 基体-玻璃层界面上所产生的气体要通过玻璃层逸出,从而在玻璃层表面形成气孔(图 8(d))。而玻璃层在长时间的挥发下变薄,很难在短时间内将这些孔洞愈合。随时间延长,玻璃层进一步挥发,导致孔洞数量进一步增加,为氧气渗入基体提供了直接的通道,使氧向基体的扩散通量增大,使得试样的氧化失重迅速增加,并保持了与氧化时间成直线关系,预示着涂层即将失效。这一阶段,涂层试样的氧化受过程(4)所控制。最终,在经过 164 h 的整体氧化之后,涂层失重达到 $3.9 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,而涂层试样的氧化失重速率仍然较低,为 $2.4 \times 10^2 \text{ mg} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,说明涂层仍具有一定的氧化保护能力。

3 结 论

(1) 以莫来石粉体为原料配置悬浮液,采用水热电泳沉积法在 SiC-C/C 复合材料表面成功制备了均匀致密的莫来石外涂层。

(2) 沉积电压控制在 120~180 V 之间,外涂层的致密程度、厚度和氧化保护能力随着沉积电压的升高而改善。当沉积电压达到 210 V 时,涂层反而变得不均匀,出现明显裂纹,抗氧化能力也随之下降。

(3) 所制备的莫来石-SiC 复合涂层具有较好的抗氧化性能。使得莫来石-SiC-C/C 试样在 1 500 °C 的空气气氛下氧化 164 h 后,失重率仅为 1.75%,氧化失重速率稳定在 $2.3 \sim 2.4 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 。

(4) 试样在抗氧化过程中,复合涂层首先形成 SiO_2 玻璃层,然后不断溶解莫来石外涂层形成硅酸盐玻璃层。经过长时间的氧化挥发,使得玻璃层变薄,不能完全封填表面缺陷,产生了贯穿性的孔隙导致了涂层的失效。

参考文献:

- [1] Buckley J D. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1988**,**67**(2):364-368
- [2] HUANG Jian-Feng(黄剑锋), LI He-Jun(李贺军), XIONG Xin-Bo(熊信柏), et al. *Chinese New Carbon Mater. (Xinxing Tan Cailiao)*, **2005**,**20**(4):373-379
- [3] LI He-Jun(李贺军), XUE Hui(薛晖), FU Qian-Gang(付前刚), et al. *Chinese J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2010**,**25**(4):337-343
- [4] LIU Miao(刘淼), HUANG Jian-Feng(黄剑锋), WANG Bo(王博), et al. *Chinese J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2009**,**24**(6):1214-1218
- [5] Huang J F, Li H J, Zeng X R, et al. *Carbon*, **2004**,**42**(11):2367-2370
- [6] Huang J F, Zeng X R, Li H J, et al. *Surf. Coat. Technol.*, **2005**,**190**(2/3):255-259
- [7] Fu Q G, Li H J, Li K Z, et al. *Carbon*, **2006**,**44**(9):1866-1869
- [8] Moritz K, Herbig R, Damjanovic T, et al. *Colloids Surf. A*, **2009**,**350**(1/2/3):13-21
- [9] Huang J F, Zeng X R, Li H J, et al. *Carbon*, **2005**,**43**(7):1580-1583
- [10] Huang J F, Zeng X R, Li H J, et al. *Mater. Lett.*, **2004**,**58**(21):2627-2630.
- [11] Friedrich C, Gadow R, Speicher M. *Surf. Coat. Technol.*, **2002**,**151-152**:405-411
- [12] Damjanovic T, Argiris C, Jokanovic B, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2007**,**17**(2/3):1299-1302
- [13] LÜ Zhen-Lin(吕振林), LI Shi-Bin(李世斌), GAO Ji-Qiang(高积强), et al. *Chinese Rare Metal Mater. Eng. (Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2003**,**32**(7):534-537
- [14] Lan F T, Li K Z, Li H J, et al. *Carbon*, **2007**,**45**(13):2708-2710
- [15] Zhang Y T, Huang J F, Cao L Y, et al. *Key Eng. Mater.*, **2008**,**368-372**(2):1291-1293
- [16] Zhu G Y, Huang J F, Cao L Y, et al. *Key Eng. Mater.*, **2008**,**368-372**(2):1238-1240
- [17] Damjanovic T, Argiris C, Borchardt G, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2005**,**25**(5):577-587