

高温 N₂ 气氛下树脂结合刚玉材料中阿隆相的形成机制

聂熙, 李勇*, 秦海霞, 闫明伟, 姚桂生, 金秀明

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 以酚醛树脂为结合剂, 分别以 100wt% 烧结刚玉细粉、100wt% 电熔刚玉细粉和 50wt% 烧结刚玉加 50wt% 电熔刚玉混合细粉为原料制备试样, 试样在 N₂ 气氛下经 1 500℃ 和 1 600℃ 烧成, 对烧后试样进行 XRD、SEM 和 EDAS 表征分析。结果表明: 1 500℃ 烧后试样中生成了 γ -AlON(Al₅O₆N) 和 12H 多型体(Al₆O₃N₄), 1 600℃ 烧后试样中生成了 γ -AlON(Al₅O₆N)、21R 多型体(Al₇O₃N₅) 和 16H 多型体(Al₈O₃N₆)。1 600℃ 烧成试样中生成的阿隆(AION)含量较 1 500℃ 烧成试样显著增多。在相同温度下, 50wt% 烧结刚玉加 50wt% 电熔刚玉混合细粉试样中生成的 AlON 含量最多, 100wt% 电熔刚玉细粉试样次之, 100% 烧结刚玉细粉试样中生成的 AlON 含量最少。分析了 AlON 的形成机制并建立了刚玉细粉与碳的反应模型。

关键词: 电熔刚玉; 烧结刚玉; 碳热还原氮化; 阿隆(AION); 模型

中图分类号: TQ174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)12-3393-07

Formation mechanism of AlON in resin bonded corundum materials under N₂-blowing at high temperature

NIE Xi, LI Yong*, QIN Haixia, YAN Mingwei, YAO Guisheng, JIN Xiuming

(School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: Using phenolic resin as binding agent, samples with sintered alumina (100wt%), fused corundum (100wt%) and sintered alumina (50wt%) mixed with fused corundum (50wt%) were prepared, respectively, then the samples were sintered at 1 500℃ and 1 600℃ under flowing nitrogen, respectively. Sintered samples were characterized by XRD, SEM and EDAS. The results show that γ -AlON(Al₅O₆N) and 12H polytype(Al₆O₃N₄) form in samples sintered at 1 500℃, while γ -AlON(Al₅O₆N), 21R polytype(Al₇O₃N₅) and 16H polytype(Al₈O₃N₆) form in samples sintered at 1 600℃. The content of AlON increases remarkably in samples sintered at 1 600℃ compared with samples sintered at 1 500℃. At the same sintering temperature, AlON contents in samples prepared with sintered alumina (50wt%) mixed with fused corundum (50wt%), fused corundum (100wt%) and sintered alumina (100wt%) decrease inturn. The formation mechanism of AlON was studied and the reaction model of alumina powder and carbonis was presented.

Keywords: fused corundum; sintered alumina; carbothermal reduction nitridation; AlON; model

刚玉质耐火材料具有优良的高温性能, 在钢铁冶金、有色金属冶炼、建材工业和化工行业等高温工业领域得到广泛应用。上世纪七十年代出现了氧化物与碳复合耐火材料, 其代表性产品为 Al₂O₃-C 和 Al₂O₃-ZrO₂-C, 主要应用于炼钢工业关键部位, 如连铸“三大件”和滑板等功能性耐火材料制品。我

国主要是使用电熔刚玉为原料, 随着烧结刚玉在国内市场的使用量增加, 在铝碳制品中用烧结刚玉替代电熔刚玉, 尤其在铝碳或铝锆碳滑板中用烧结刚玉替代电熔刚玉可使滑板后续加工更容易进行, 且可改善铝碳材料的热震稳定性^[1-2]。

阿隆(AION)作为一种增强相, 已经有相关的

收稿日期: 2018-01-02; 录用日期: 2018-03-09; 网络出版时间: 2018-03-29 15:56

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180328.002>

基金项目: 水泥回转窑炉用 MgO-Al₂O₃-FeOx 高效低成本制备关键技术研发(BE2016043)

通讯作者: 李勇, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为耐火材料 E-mail: lirefractory@vip.sina.com

引用格式: 聂熙, 李勇, 秦海霞, 等. 高温 N₂ 气氛下树脂结合刚玉材料中阿隆相的形成机制[J]. 复合材料学报, 2018, 35(12): 3393-3399.
NIE Xi, LI Yong, QIN Haixia, et al. Formation mechanism of AlON in resin bonded corundum materials under N₂-blowing at high temperature[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(12): 3393-3399 (in Chinese).

研究^[3-6]。早在 1959 年, Yamaguchi 和 Yanagida^[7]发现尖晶石结构的 Al_2O_3 在高温时能稳定存在是由于 N 在 Al_2O_3 中的固溶。AlON 依据结构分为纤维锌矿结构(Wurtzite structure)和尖晶石结构(Spinel structure)两种^[5, 8], γ -AlON 为典型的尖晶石结构相。AlON 具有优良的物理性能与化学性能, 且尖晶石结构的 AlON 可被制成透明材料, 因此已被应用于高温红外窗口、透明装甲^[9]等领域。在耐火材料中原位生成 AlON 增强相, 可以提高材料的性能。除 Al_2O_3 直接与氮化铝(AlN)反应可形成 AlON^[4]外, Al_2O_3 的碳热还原^[10]也可形成 AlON, 后续研究中有使用石墨、炭黑、淀粉^[11]、蔗糖、脲醛树脂^[12]等作为还原剂在高温条件下还原 Al_2O_3 微粉。在传统耐火材料中, 使用的碳源多为石墨和炭黑。本文研究树脂结合烧结刚玉和电熔刚玉的反应机制。

1 实验

1.1 样品制备

本文以烧结刚玉和电熔刚玉为原料, 试样的原料配比如表 1 所示。选用直径为 2~5 mm 的两种刚玉颗粒, 其中烧结刚玉体积密度为 3.53 g/cm³, 电熔刚玉体积密度为 3.51 g/cm³, 磨细至直径小于 44 μm 。分别将 100wt%电熔刚玉细粉、50wt%烧结刚玉加 50wt%电熔刚玉混合细粉和 100wt%烧结刚玉细粉原料与酚醛树脂结合剂混合 40 min 后, 以 200 MPa 压力压制成型。将 3 种试样在室温下干燥 24 h、200℃干燥 48 h 后, 置于高温碳管炉内, 并持续通入 N_2 (压力为 0.1 MPa, 纯度为 99.99%), 将炉温升至 660℃保温 48 h 后, 以约 300℃/h 的速度分别升温至 1 500℃、1 600℃, 保温 3 h 后自然冷却。

表 1 原料配比
Table 1 Proportion of raw material

Raw material	Grain size/ μm	Mass fraction/wt%		
		M1	M2	M3
Fused corundum	44	100	50	—
Sintered alumina	44	—	50	100
Resin	PF5323	12	12	12

Note: M1, M2, M3 represent samples prepared with fused corundum (100 wt%), sintered alumina (50 wt%) mixed with fused corundum (50 wt%) and sintered alumina (100 wt%), respectively.

1.2 样品表征

取烧结后试样特征位置磨成细粉后, 使用 XRD(JSM-6510A, 日本 Smart Lab)分析($\text{Cu K}\alpha$,

扫描速度为 5°/min)细粉的物相组成, 使用 SEM (QUANTA FEG 250, 美国 FEI)观察试样断口表面的微观组织和形貌, 并结合 EDAS 分析断口表面物相的元素组成。

2 结果与讨论

2.1 不同温度烧结后 3 种刚玉试样的物相组成

1 500℃和 1 600℃保温 3 h 后 3 种刚玉试样的 XRD 图谱分别如图 1(a)和图 1(b)所示。结果表明: 烧后试样中 Al_2O_3 为主晶相; 1 500℃保温 3 h 后, 100wt%电熔刚玉细粉(M1)、50wt%烧结刚玉加 50wt%电熔刚玉(M2)混合细粉试样中均生成了 γ -AlON($\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$)和 12H 多型体($\text{Al}_6\text{O}_3\text{N}_4$), 而 100wt%烧结刚玉(M3)试样中只生成了 12H 多型体; 1 600℃保温 3 h 后, 3 种试样内均生成了 γ -AlON($\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$)、21F 多型体($\text{Al}_7\text{O}_3\text{N}_5$)和 16H 多型体($\text{Al}_8\text{O}_3\text{N}_6$)。1 600℃烧后试样中 AlON 含量多于 1 500℃烧后试样, 故更高的温度有利于 AlON 形成。烧成温度相同时, 3 种刚玉试样内生

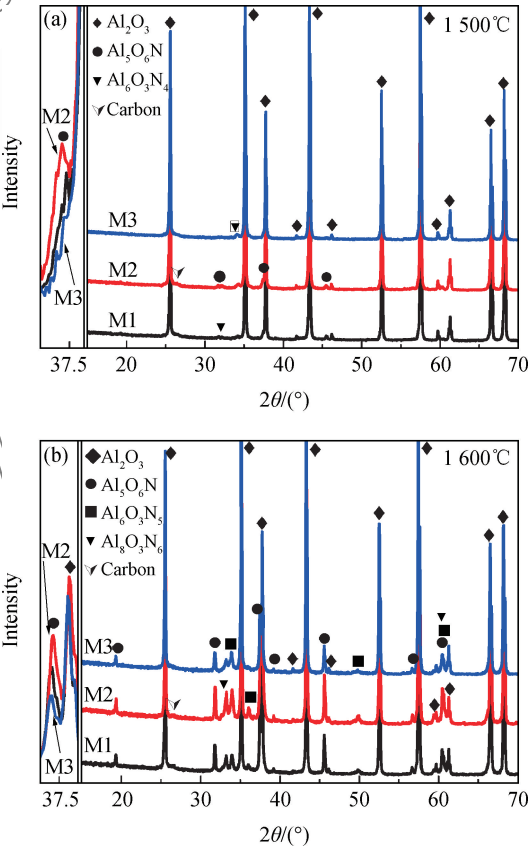


图 1 3 种刚玉试样分别在 1 500℃(a)和 1 600℃(b)

烧结后的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of three corundum samples sintered at 1 500℃(a) and 1 600℃(b)

成 AlON 的量的规律一致, 即 50wt% 烧结刚玉加 50wt% 电熔刚玉混合细粉试样中形成的 AlON 含量最多, 100wt% 电熔刚玉细粉试样其次, 100wt% 烧结刚玉细粉试样最少。

2.2 刚玉原料及不同温度烧成后 3 种刚玉试样的微观结构

烧结刚玉原料和电熔刚玉原料的微观形貌分别如图 2(a)和图 2(b)所示。结果表明: 小于 44 μm 的烧结刚玉颗粒中有较多的小封闭气孔且分布均匀, 而电熔刚玉中分布较少但较大的封闭气孔。当颗粒原料破碎为小于 44 μm 的细粉时, 部分封闭气孔的结构被破坏。

M1、M2 和 M3 试样在 1 600℃ 烧成后的微观形貌分别如图 3(a)、3(b)和 3(c)所示, 发现 100% 电熔刚玉试样(M1)表面形成了片状阿隆(图 3(a)中 A 区域)和粒状 AlON(图 4 中 E 区域); 50% 烧结刚玉加 50% 电熔刚玉混合试样(M2)表面形成的片状 AlON(图 3(b)中 B 区域)和粒状 AlON 的晶

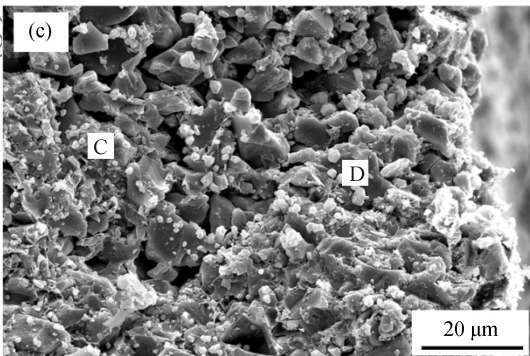
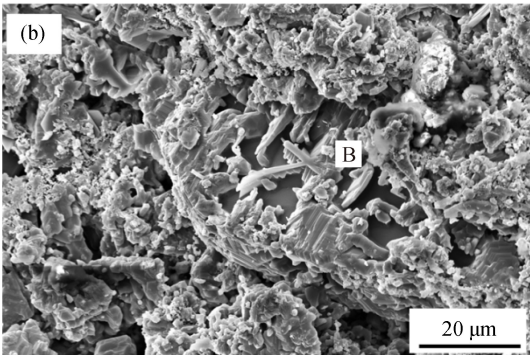
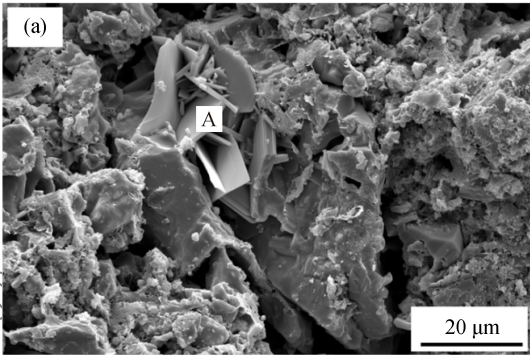


图 3 1 600℃ 烧成后刚玉试样 M1(a)、M2(b)和 M3(c)断口的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of corundum sample M1(a), sample M2(b) and sample M3(c) corundum sintered at 1 600℃

粒较小; 100% 烧结刚玉试样(M3)内刚玉表面观测到较多颗粒状 AlON 相(图 3(c)中 C、D 区域)。其中 M1 试样中片状 AlON 晶粒最大。M3 试样内, 随着其位置与试样外部边缘距离逐渐增大, AlON 晶粒会逐渐减小, 如图 3(c)所示, D 区域晶粒较 C 区域的大。试样内树脂含量为 12%(与刚玉总质量比), 树脂高温碳化后形成的 C 含量约为 7%, 使用 EDAS 分析元素组成时检测到游离 C 的存在, 表明尚有部分 C 未参与反应, 在试样断口处也观察到剩余 C, 如图 4 中区域 F 所示。

烧结刚玉颗粒内多为封闭气孔, 高温烧结时, N₂ 进入试样内部困难, 故 M3 试样中形成的 AlON

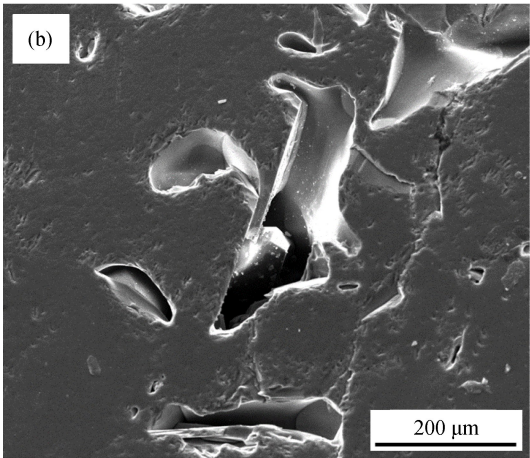
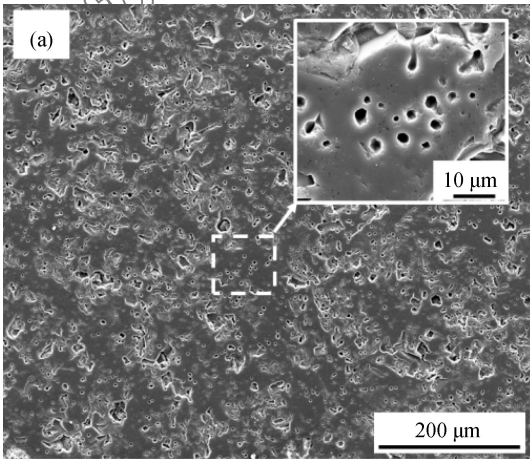


图 2 烧结刚玉(a)和电熔刚玉(b)原料 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of sintered alumina(a) and fused corundum (b) raw materials

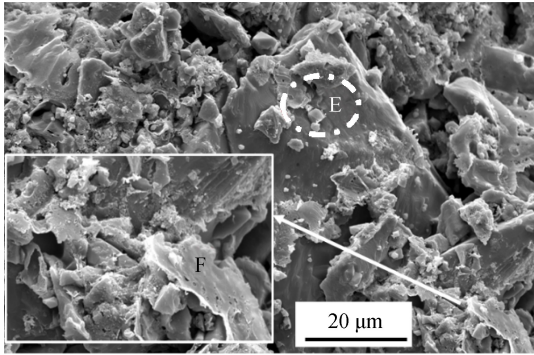


图 4 1 600℃ 烧结后 M2 刚玉试样内残碳的 SEM 图像(区域 F)
Fig. 4 SEM image of residual carbon in corundum sample M2 sintered at 1 600℃ (Sector F)

含量较少,且平均尺寸相对较小,如图 3(c)中 C、D 区域所示。电熔刚玉颗粒内多为开口气孔,烧成时 N₂ 进入试样内部的速率较快,故 M1 试样中生成的 AlON 晶粒较大,如图 3(a)中 A 区域所示。树脂存在时,烧结刚玉在高温 N₂ 气氛下比电熔刚玉生成的 AlON 相少。Collongues 等^[13]报道 Al₂O₃ 在 N₂ 气氛下还原剂存在时不稳定。日本的 Daimu MUTO^[14]使用电熔刚玉和烧结刚玉制备了浇注料,并进行了热剥落、抗侵蚀等测试,结果表明,烧结刚玉颗粒显气孔率较低,抗熔渣侵蚀性较好,而电熔刚玉颗粒会被熔渣侵蚀。秦海霞等^[15]在树脂结合 Al₂O₃ 复合材料体系中发现随着温度的升高(1 500~1 800℃),AlON 相由 2H 多型体转变为 γ-AlON,最终形成 φ'-AlON。当烧结刚玉混合电熔刚玉时,试样内整体的气孔率增加,故 M2 试样内生成较多的 AlON 相。M1 试样内 AlON 相尺寸较大,但分布不均,较分散,如图 5(a)所示,而 M2 试样内 AlON 相分布较密,刚玉表面均有一定量 AlON 形成,如图 5(b)所示,故含量最多。

2.3 刚玉试样中 AlON 原位合成机制

本文得到的 AlON 相中,γ-AlON 为尖晶石结构,12H 多型体、21R 多型体、16H 多型体为纤维锌矿结构,在相图中位置如图 6 的 Al₂O₃-AlN 二元相图所示。对 1 500℃、1 600℃ 烧成的 M1 试样中形成的不同形貌 AlON 进行元素分析(1 500℃:图 7(a)中 G、H;1 600℃:图 3(a)中 A,图 4 中 E,图 7(b)中 I),原子比例如表 2 所示,综合相关文献,推断:G 点为 γ-AlON, H 点为 12H 多型体;A 点物相为 21R 多型体, E 点物相为 γ-AlON, I 点物相为 16H 多型体。

酚醛树脂在高温碳化后形成的 C 的活性较高

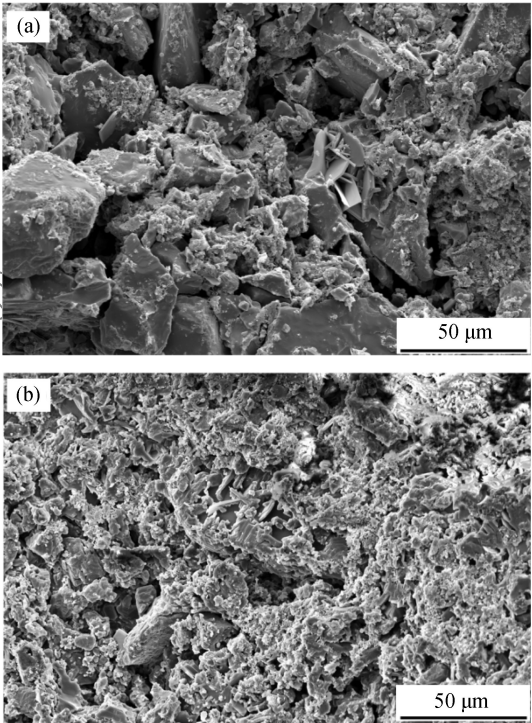


图 5 1 600℃ 烧结后试样 M1(a)和试样 M2(b)断口 SEM 图像
Fig. 5 SEM images of corundum sample M1(a) and sample M2 (b) sintered at 1 600℃

且为微粒,故 1 500℃ 及 1 600℃ N₂ 气氛碳管炉内,在刚玉细粉表面发生碳热还原氮化反应形成 AlON,不同烧结温度时刚玉表面发生的总反应为

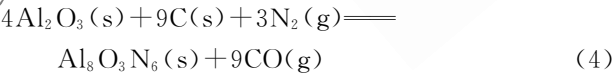
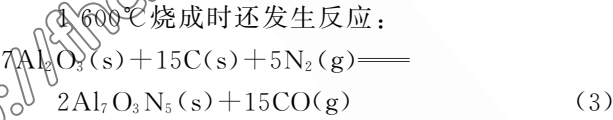
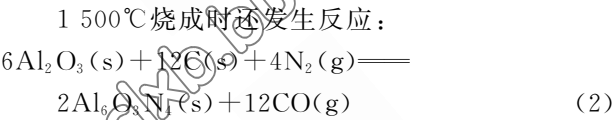
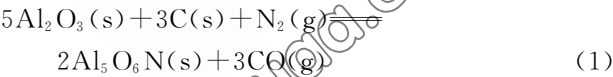


表 2 图 7(a)中 G 和 H,图 3(a)中 A,图 4 中 E,图 7(b)中 I 各点原子分数

Table 2 Atom fractions of selected areas G and H in Fig. 7(a), A in Fig. 3(a), E in Fig. 4 and I in Fig. 7(b)

Element	Fig. 7(a) G	Fig. 7(a) H	Fig. 3(a) A	Fig. 4 E	Fig. 7(b) I
Al	20	18	52	41	68
O	72	54	23	49	12
N	8	28	25	10	20

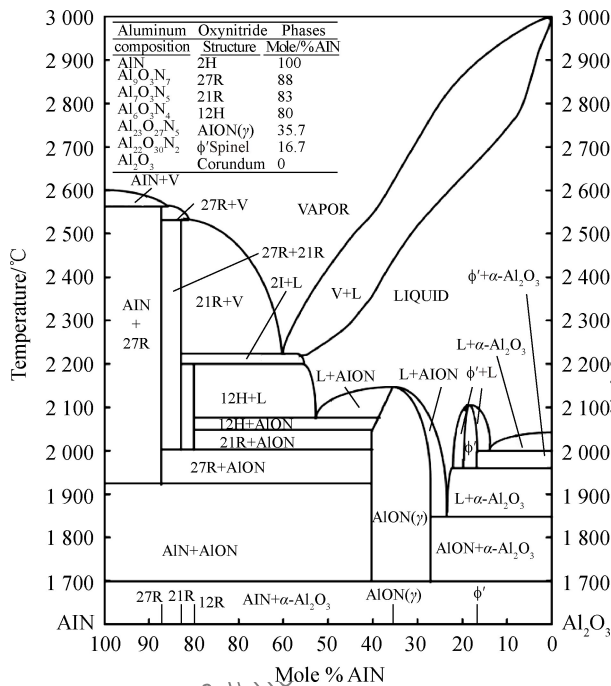


图 6 Al₂O₃-AlN 二元相图^[16]

Fig. 6 Al₂O₃-AlN binary phase diagram^[16]

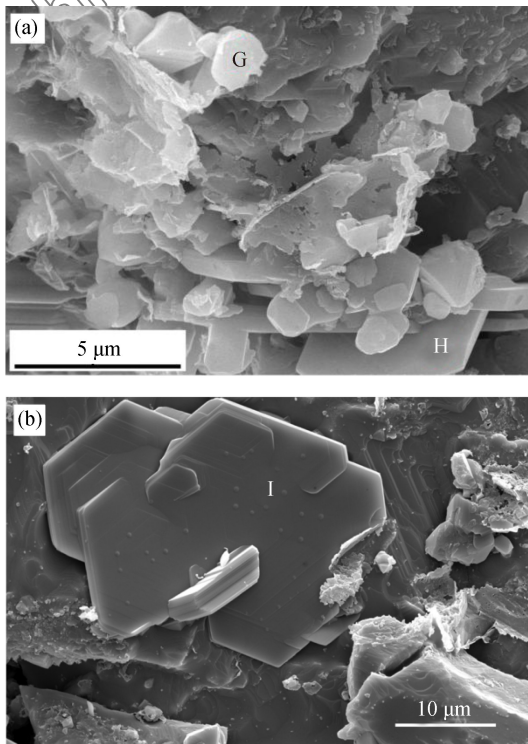


图 7 刚玉试样 M1 分别在 1 500℃ (a) 和 1 600℃ (b) 烧结后断口的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of corundum sample M1 sintered at 1 500℃ (a) and 1 600℃ (b), respectively

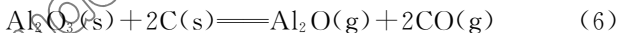
Pasco 和 Doremus 等^[17]报道气相传输在 Al₂O₃ 与 C 反应形成铝的氧碳化物过程中非常重要。Col-

longues 等^[12]报道在反应烧结形成 AlON 的过程中气相传输也是重要的机制。本文使用 N₂ 纯度为 99.99%, C 存在时:



$$\Delta G^\theta (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -228800 - 171.54T$$

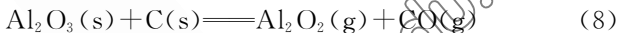
当 O₂ 全部生成 CO, CO 分压约为 2×10^{-5} MPa, 对应的 O₂ 分压约为 10^{-23} MPa。当试样内生 成的 AlON 与刚玉颗粒间形成封闭微区, 过量的 C 降低微区内 O 分压, O 分压很低时, γ-AlON 会被 N₂ 还原, 转变为 12R 多型体(1 500℃)、21H 多型 体(1 600℃)和 16R 多型体(1 600℃)。文献中报道 Al₂O 产生的温度高于 1 800℃^[12, 18-20], 但由于树脂 碳化后形成的 C 活性很高且为微粉, 因此在 1 500℃ 及 1 600℃ 也能产生。当含高比例 Al₂O₃ 的 γ-AlON 转变为含高比例 AlN 的多型体, γ-AlON 中的 O 以 Al 的气态氧化物形式逸出。可能的 Al 气态氧化物为 Al₂O、AlO、Al₂O₂ 和 AlO₂, 可能的 反应(适用温度范围为 1 227~1 827℃)为



$$\Delta G^\theta (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1271902 - 537.08T$$



$$\Delta G^\theta (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1624041 - 524.57T$$



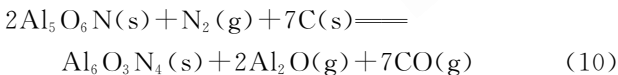
$$\Delta G^\theta (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1113183 - 236.55T$$



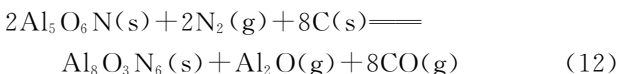
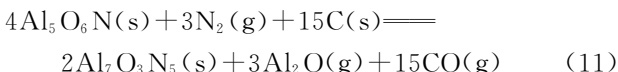
$$\Delta G^\theta (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1479495 - 314.87T$$

热力学数据源自 J.-M. Lihrmann^[21], 则可能 的 Al 的气态氧化物在不同温度下与 CO 分压的关 系分别如图 8(a) 和图 8(b) 所示。在不同温度时 气氛中的 Al₂O 分压均最高, 故烧成时 Al₂O 为主 要气态中间相。当 γ-AlON 转变为 12H、21R、16H 多型体, 发生如下反应:

1 500℃ 烧成时:



1 600℃ 烧成时:



在 1 500℃ 烧成试样中, 刚玉细粉表面同时观 察到粒状和片状 AION, 如图 7(a) 所示, 部分粒状 AION 转变成片状 AION, 即 γ-AlON 开始转变为

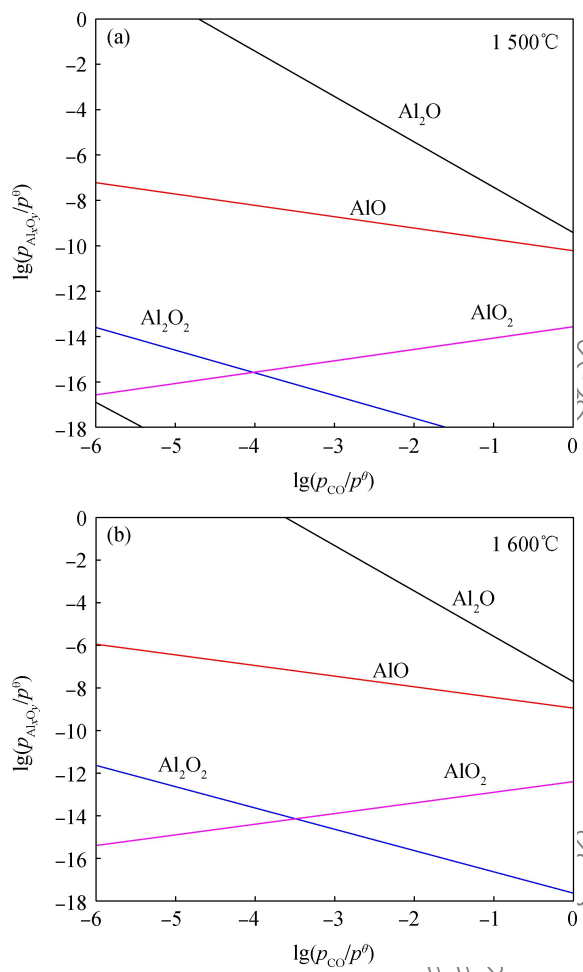


图8 1 500℃(a)和1 600℃(b)烧结时3种刚玉试样内 Al 气态氧化物与 CO 的分压平衡图

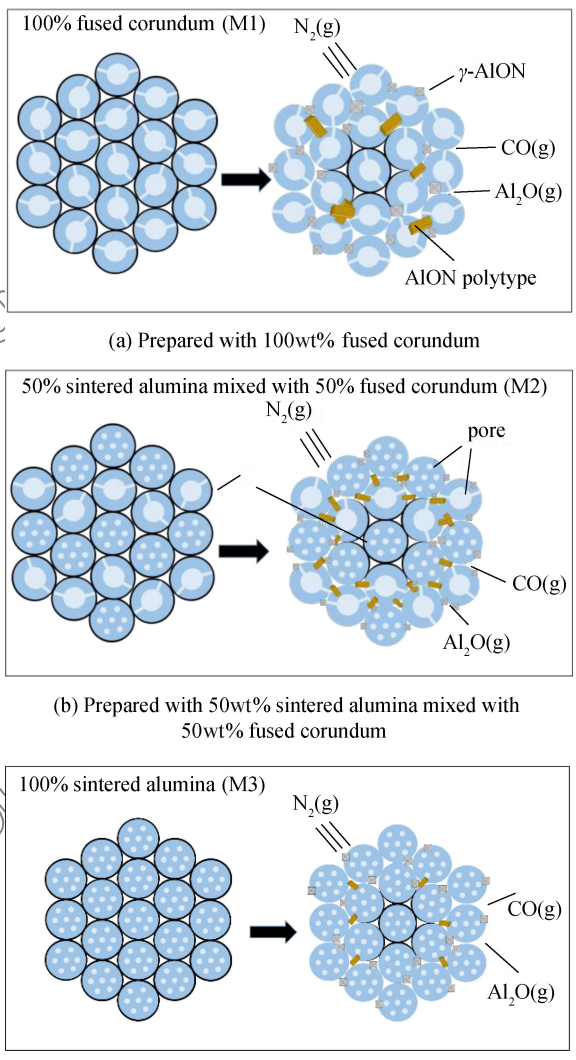
Fig.8 Equilibrium diagrams of partial pressure of Al-containing gaseous species and CO in three corundum samples when sintered at 1 500℃(a) and 1 600℃(b)

12H 多型体。1 500℃保温后,100%烧结刚玉试样中未出现 γ -AION,疑为生成的少量 γ -AION 转变为 12H 多型体。

不同试样内 AION 相的形成机制示意图如图9所示。烧结前刚玉颗粒表面覆盖薄的 C 层。烧结时,刚玉表面的 Al_2O_3 在高温 C 存在时发生碳热还原氮化反应,形成片状或粒状 AION,当生成的 AION 与刚玉颗粒间形成微区,部分 γ -AION 被还原而转变成 AION 多型体。

3 结 论

(1) 高温 N_2 气氛下,以树脂为结合剂时,电熔刚玉与烧结刚玉细粉均会与树脂碳化形成的 C 发生反应生成尖晶石结构和纤锌矿结构的阿隆(AION)。



(a) Prepared with 100wt% fused corundum

(b) Prepared with 50wt% sintered alumina mixed with 50wt% fused corundum

(c) Prepared with 100wt% sintered alumina

图9 3种刚玉试样内阿隆相的形成机制

Fig.9 Formation mechanism of AION in three corundum samples

(2) 电熔刚玉的显气孔率较大,有利于 N_2 进入,更容易生成大体积的 AION 相。

(3) 高温烧成时相同温度下电熔刚玉较烧结刚玉生成的 AION 相多;更高的温度有利于生成 AION 相。

参考文献:

[1] 吉练祥. 刚玉耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999: 70-75.

Ji Lianxiang. Corundum refractories[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999: 70-75 (in Chinese).

[2] 宋希文, 章军, 郭贵宝. Al_2O_3 -C 耐火材料的性能研究[J]. 包头钢铁学院学报, 2000, 19(2): 111-114.

SONG Xiwen, ZHANG Jun, GUO Guibao, et al. Study on the properties of Al_2O_3 -C materials[J]. Journal of Baotou University of Iron and Steel Technology, 2000, 19(2): 111-

- 114 (in Chinese).
- [3] MCCAULEY J W, PATEL P, CHEN M, et al. AlON: A brief history of its emergence and evolution[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(2): 223-236.
- [4] CORBIN N D. Aluminum oxynitride spinel: A review[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1989, 5(3): 143-154.
- [5] WILLEMS H X, HENDRIX M R M, METSELAAR R, et al. Thermodynamics of AlON I: Stability at lower temperatures[J]. Journal of the European ceramic society, 1992, 10(4): 327-337.
- [6] ZHANG N, LIANG B, WANG X Y, et al. The pressureless sintering and mechanical properties of AlON ceramic[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(19): 6259-6262.
- [7] YAMAGUCHI G, YANAGIDA H. Study on the reductive spinel—A new spinel formula $AlN_2Al_2O_3$ instead of the previous one Al_3O_4 [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1959, 32(11): 1264-1265.
- [8] MCCAULEY J W, CORBIN N D. High temperature reactions and microstructures in the Al_2O_3 -AlN system [M]// Progress in Nitrogen Ceramics. Netherlands: Springer, 1983, 111-118.
- [9] LIU X J, CHEN F, ZHANG F, et al. Hard transparent AlON ceramic for visible/IR windows[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 39: 38-43.
- [10] RAFANIELLO W, CUTLER I B. Preparation of sinterable cubic aluminum oxynitride by the carbothermal nitridation of aluminum oxide[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1982, 13(3): 128-128-c-128.
- [11] YUAN X, LIU X, ZHANG F, et al. Synthesis of γ -AlON powders by a combinational method of carbothermal reduction and solid-state reaction[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(1): 22-24.
- [12] JIN X, GAO L, SUN J, et al. Highly transparent AlON pressurelessly sintered from powder synthesized by a novel carbothermal nitridation method[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(9): 2801-2807.
- [13] COLLONGU. R, COLIN F, THERY J. Reduction and nitridation reactions in alumina-based ceramics[J]. Bulletin de la Societe Francaise de Ceramique, 1967, 77: 51.
- [14] DAIMU M. Properties of monolithic refractories used sintered alumina and fused alumina[J]. Refractory, 2016, 68(2): 60-66.
- [15] QIN Haixia, LI Yong, JIANG Peng, et al. In-situ synthesis of AlON reinforcing phases in resin bonded Al_2O_3 composite materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 711: 1-7.
- [16] MCCAULEY J W, CORBIN N D. Phase relations and reaction sintering of transparent cubic aluminum oxynitride spinel (ALON) [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1979, 62(9-10): 476-479.
- [17] PASCO W D, DOREMUS B H. Carbothermic reduction of alumina Part II: Thermochemistry. No. 82CRD111 [R]. General Electric Co., 1982-03.
- [18] FRUEHAN R J, LI Y, CARKIN G. Mechanism and rate of reaction of Al_2O_3 , Al, and CO vapors with carbon[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2004, 35(4): 617-623.
- [19] LEFORT P, BILLY M. Mechanism of AlN formation through the carbothermal reduction of Al_2O_3 in a flowing N_2 atmosphere[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76(9): 2295-2299.
- [20] BALOMENOS E, PANIAS D, PASPALIARIS I. Theoretical investigation of the volatilization phenomena occurring in the carbothermic reduction of alumina[J]. World of Metallurgy-Erzmetall, 2012, 64(6): 312-320.
- [21] LIHRMANN M. Thermodynamics of the Al_2O_3 - Al_4C_3 system. III. Equilibrium vapor pressures and activation energies for volatilization[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(3): 649-656.