

HfN 含量对 ZrB₂ 基陶瓷材料微观组织和力学性能的影响

谢俊彩^{1,2)}, 宋金鹏^{1,2)}✉, 高姣姣^{1,2)}, 曹磊^{1,2)}

1) 太原理工大学机械与运载工程学院, 太原 030024 2) 太原理工大学精密加工山西省重点实验室, 太原 030024

✉通信作者, E-mail: like128@163.com

摘 要 以 HfN 为增强剂、Ni 为金属添加剂, 通过真空热压烧结工艺制备了 ZrB₂-HfN 陶瓷材料, 研究了 HfN 含量(质量分数)对 ZrB₂ 基陶瓷材料微观组织和力学性能的影响。结果表明: 随着 HfN 质量分数从 5% 增加到 15%, ZrB₂-HfN 陶瓷材料的硬度和抗弯强度先增大后减小, 而断裂韧性逐渐增大; 当 HfN 质量分数为 15% 时, ZrB₂-HfN 陶瓷材料的断裂模式为穿晶断裂与沿晶断裂共存; 当 HfN 含量为 10% 时, ZrB₂-HfN 陶瓷材料具有较好的综合力学性能, 其硬度、抗弯强度和断裂韧性分别为: (16.47±0.24) GPa、(734.48±25) MPa 和 (5.37±0.20) MPa·m^{1/2}。

关键词 陶瓷材料; 微观组织; 力学性能; 真空热压烧结

分类号 TQ174.7

Effects of HfN content on microstructure and mechanical properties of ZrB₂-HfN ceramic materials

XIE Jun-cai^{1,2)}, SONG Jin-peng^{1,2)}✉, GAO Jiao-jiao^{1,2)}, CAO Lei^{1,2)}

1) College of Mechanical and Vehicle Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

2) Shanxi Key Laboratory of Precision Machining, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

✉Corresponding author, E-mail: like128@163.com

ABSTRACT ZrB₂-HfN ceramic materials were fabricated by the vacuum hot-pressing sintering, and the influence of HfN content by mass on the microstructure and mechanical properties of the ZrB₂-HfN ceramic materials was studied. The results show that, with the HfN content by mass increasing from 5% to 15%, the Vickers hardness and flexural strength of the ZrB₂-HfN ceramic materials first increase and then decrease, while the fracture toughness increase gradually. When the content of HfN is 15%, the fracture mode of ZrB₂-HfN ceramic material is the coexistence of transgranular fracture and intergranular fracture. When the content of HfN is 10%, the ZrB₂-HfN ceramic material obtains the better mechanical properties, and the hardness, flexural strength, and fracture toughness are (16.47±0.24) GPa, (734.48±25) MPa, and (5.37±0.20) MPa·m^{1/2}, respectively.

KEY WORDS ceramic tool materials; microstructure; mechanical properties; vacuum hot-pressing sintering

收稿日期: 2018-11-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51875388, 51405326)

DOI: 10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2019.06.003; <http://journals.ustb.edu.cn>

硼化锆 (ZrB₂) 陶瓷具有高熔点、低密度、高硬度、高导热率、低热膨胀系数以及良好的抗腐蚀与耐摩擦磨损性能等特点^[1-3]。ZrB₂ 还具有较高的导电率, 可通过线切割、电火花等常用加工方法进行加工, 因此其加工性较好^[4]。基于以上良好的物理与化学性能, ZrB₂ 陶瓷材料被广泛应用于高温领域, 比如航空航天, 特别是新型超高速飞行器领域^[5]。然而, 纯 ZrB₂ 陶瓷材料强度和断裂韧性较低, 这一缺点限制了其进一步发展。为改善 ZrB₂ 陶瓷材料这一问题, 研究者们向 ZrB₂ 基体中添加第二相, 例如 ZrSi₂^[6]、HfB₂^[7]、SiBCN^[8]以及 ZrC^[9]来提高其力学性能。HfN 具有高硬度、高熔点和良好的抗氧化性, 已被添加到 TiB₂ 和 TiCN 陶瓷基体中, 用以改善其力学性能^[10-11]。然而, 添加 HfN 对 ZrB₂ 基陶瓷材料的微观组织和力学性能影响的研究并不多见。

ZrB₂ 基陶瓷材料的烧结通常选用粉末冶金技术, 在制备 ZrB₂ 基陶瓷材料时加入金属添加剂可以提高其相对密度和降低烧结温度^[12]。Monteverde 等^[13]在制备 ZrB₂-B₄C 陶瓷材料时指出, Ni 能够降低 ZrB₂-B₄C 陶瓷材料的烧结温度, 并有利于其相对密度的提高。然而, 金属添加剂的含量 (质量分数) 要适中 (通常为 4%~10%), 金属添加剂含量太低, 不利于陶瓷材料的致密化, 金属添加剂含量过高, 将会降低陶瓷材料的硬度^[14-15]。Jing 等^[12]在制备 ZrB₂-HfC 陶瓷材料时加入质量分数为 8% 的 Ni 作为金属添加剂, 并得到了高相对密度的 ZrB₂ 陶瓷材料。基于以上分析, 本文以 HfN 为增强剂, Ni 为金属添加剂, 通过真空热压烧结工艺制备了 ZrB₂-HfN 陶瓷材料, 研究了 HfN 含量 (质量分数) 对 ZrB₂ 基陶瓷材料微观组织和力学性能的影响。

1 实验材料及方法

实验用 ZrB₂ 粉 (上海巷田纳米材料有限公司) 和 Ni (上海允复纳米科技有限公司) 粉的平均粒度均为 1 μm, HfN 粉 (上海超威纳米科技有限公司) 的平均粒度为 0.8 μm, 其纯度均在 99% 以上, ZrB₂-HfN 陶瓷材料的组分及配比如表 1 所示。各组粉末材料按照规定配比称量后放入球磨罐中, 并加入适量的无水乙醇, 球磨介质为直径 5 mm 的 WC 硬质合金球, 原料粉末球磨 48 h 后, 放入真空干燥箱中进行干燥。干燥好的材料经 200 目的网筛过筛后, 装入石墨模具中压制标准素坯, 之后将素坯放进真空热压烧结炉中烧结。烧结温度、保温时间和烧结压力分别为 1750 °C、30 min 和 30 MPa。

表 1 ZrB₂-HfN 陶瓷材料的组分及配比 (质量分数)

编号	ZrB ₂	HfN	Ni
ZH1	87	5	8
ZH2	82	10	8
ZH3	77	15	8

将烧结后的样品在电火花线切割机床上切成 3 mm × 4 mm × 30 mm 的试样条, 并对其进行研磨和抛光, 使其达到测试标准。利用阿基米德排水法测试相对密度; 使用 CREE-8003G 电子式材料试验机测试材料的抗弯强度, 跨距为 30 mm; 采用 HVS-30 数显维氏硬度计测试材料硬度, 载荷为 196 N, 保压时间为 15 s; 通过压痕法计算材料的断裂韧性, 计算公式如式 (1) 所示。所有测量结果均是至少 5 个测试结果的算术平均值。利用扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 观察材料的抛光面和断口形貌; 用 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 和能谱仪 (energy disperse spectroscopy, EDS) 分别分析材料的物相和元素组成。

$$K_{IC} = 0.203Hv \cdot a^{1/2} \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2} \quad (1)$$

式中, K_{IC} 为材料断裂韧性, Hv 为维氏硬度, $2a$ 是压痕对角线长度, $2c$ 是包含 $2a$ 在内的裂纹总长度

2 结果与讨论

2.1 ZrB₂-HfN 陶瓷材料的物相分析

图 1 为添加不同质量分数 HfN 的 ZrB₂-HfN 陶瓷材料 X 射线衍射图谱。由图可见, 材料主要由基体相 ZrB₂ 和增强相 HfN 组成, 这表明在烧结过程中没有发生明显的化学反应。此外, X 射线衍射检测到的 Ni 峰不明显, 这是因为 Ni 质量分数较低, 并且在烧结温度为 1750 °C 的烧结过程中, Ni 金属在陶瓷材料中溶解析出, 金属离子在高温下运动加剧, 导致金属 Ni 在陶瓷材料中弥散分布^[16]。另外, 高温下金属 Ni 容易与 ZrB₂ 陶瓷发生反应, 但是在 X 射线衍射图中并没有发现反应产物, 这也是因为加入的金属 Ni 含量较低, 且在烧结过程中, 金属 Ni 在陶瓷材料中弥散分布。

图 2 为添加不同质量分数 HfN 的 ZrB₂-HfN 陶瓷材料的抛光面形貌图以及对应的能谱图。由图 2 (a)~图 2 (c) 可见, 不同 HfN 含量的 ZrB₂-HfN 陶瓷材料抛光面上均有黑色相 (点 A 处)、浅灰色相 (点 B 处) 和深灰色相 (点 C 处), 且随着 HfN

质量分数的增高,浅灰色相逐渐增多。为了进一步确定各相的组成,对图2(c)中各相(点A、点B、点C)进行能谱分析,结果如图2(d)~图2(f)所示,其中黑色相(点A)中有较多的Zr元素,并有少量的Hf和Ni元素;浅灰色相(点B)中有较多的Hf元素,少量的Zr和Ni元素;深灰色相(点C)中包含较多的Zr、Hf和Ni元素。

由上述X射线衍射分析结果可知,在热压烧结过程中没有发生明显的化学反应,且烧结后 ZrB_2 -HfN陶瓷材料的成分主要为 ZrB_2 和HfN。因此,黑色相主要为 ZrB_2 ,浅灰色相主要为HfN,深灰色相主要为 ZrB_2 、HfN以及金属Ni。由上述能谱分析可以看出,Ni元素在不同物相中均有分布,这与X射线衍射分析得到的Ni元素在陶瓷材料中分布广泛一致。此外,由图2可知,在抛光面上存在有凹坑(如图中圆圈和方框所示)。Song等^[17]在研究HfC添加相对TiN和 TiB_2 陶瓷材料影响时指出,在烧结过程中形成的气孔通常为球形,因此,可以推测出圆圈所示的凹坑是在烧结过程中形成的气孔,方框所示的凹坑为研磨抛光过程中材料表面晶

粒的剥落。由图2(c)可见,当HfN质量分数为15%时,存在较多气孔。这主要是由于当HfN质量分数为15%时,试样中出现了HfN晶粒的聚集(如图2(c)中浅灰色相),导致 ZrB_2 -HfN陶瓷内部各组分分布不均匀,在烧结冷却阶段,出现微孔洞。

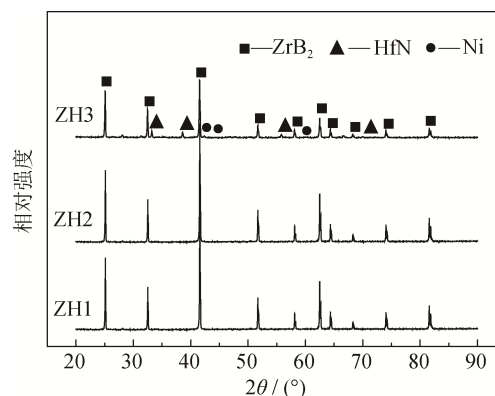


图1 添加不同质量分数HfN的 ZrB_2 -HfN陶瓷材料X射线衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of ZrB_2 -HfN ceramic materials with different HfN content by mass

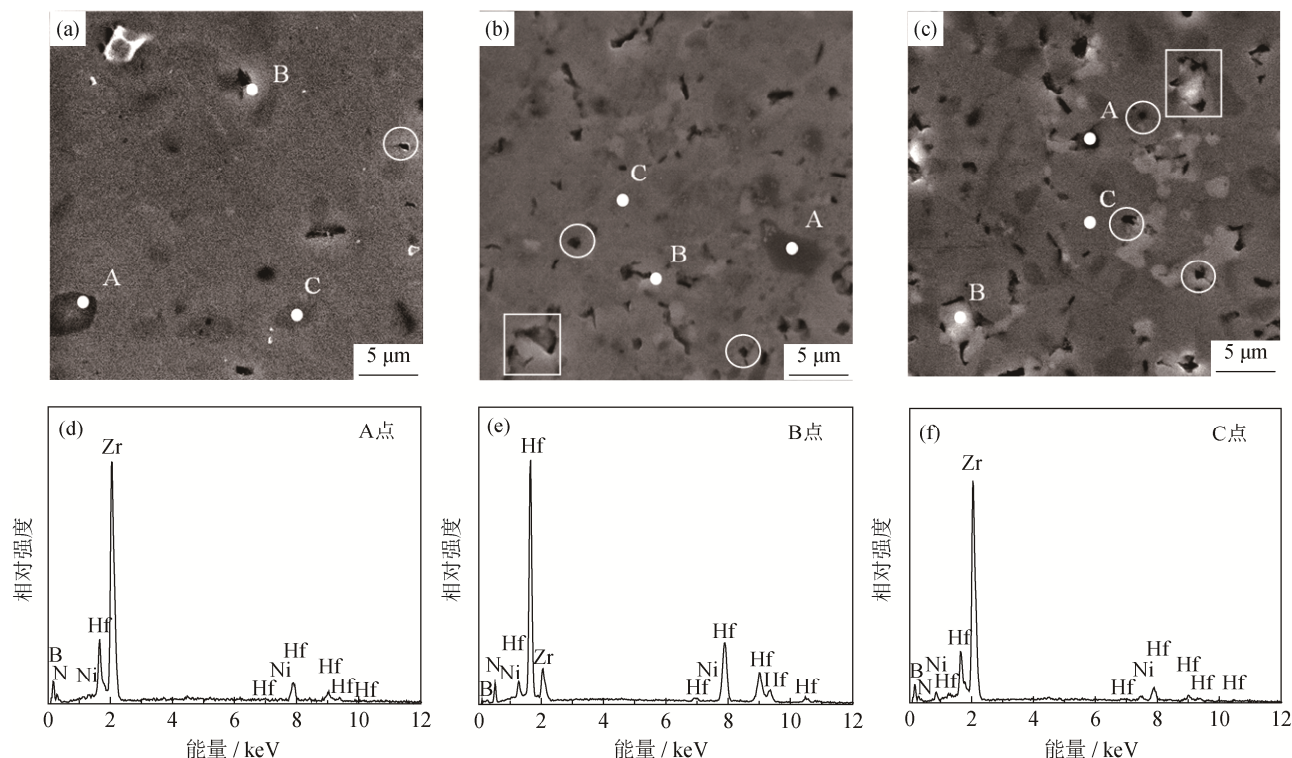


图2 ZrB_2 -HfN陶瓷材料的抛光面扫描电子显微形貌以及对应图2(c)中不同位置的能谱分析图:(a)ZH1显微形貌;(b)ZH2显微形貌;(c)ZH3显微形貌;(d)图2(c)A点能谱;(e)图2(c)B点能谱;(f)图2(c)C点能谱;

Fig.2 Surface SEM images of the ZrB_2 -HfN ceramic materials and the corresponding EDS: (a) ZH1 SEM image; (b) ZH2 SEM image; (c) ZH3 SEM image; (d) EDS of point A in Fig. 2(c); (e) EDS of point B in Fig. 2(c); (f) EDS of point C in Fig. 2(c)

2.2 ZrB_2 -HfN 陶瓷材料的微观组织分析

图 3 为添加不同质量分数 HfN 的 ZrB_2 -HfN 陶瓷材料断口形貌。由图可见, ZH1 陶瓷材料的晶粒粗大, 晶粒尺寸约为 $5\sim 10\ \mu\text{m}$, 粗大晶粒的生成对材料力学性能的提高极为不利; ZH2 陶瓷的晶粒细小且分布均, 晶粒尺寸约为 $2\sim 5\ \mu\text{m}$, 这表明质量分数为 10% 的 HfN 能有效抑制晶粒的长大。随着 HfN 质量分数增加到 15%, ZH3 陶瓷材料中出现了部分粗大晶粒, 造成了微观组织的不均匀。这主要是由于当 HfN 质量分数为 15% 时, ZH3 陶瓷材料中出现了 HfN 晶粒的聚集 (如图 2 (c) 中浅灰色相), 导致 HfN 在 ZH3 陶瓷材料中分布不均匀, 从而使得 HfN 不能有效抑制 ZrB_2 晶粒长大, 出现了部分粗大晶粒。由上述可知, HfN 含量过多或过少都不利于获得晶粒细小且分布均匀的微观组织。在材料的断

裂过程中, 粗大晶粒易发生穿晶断裂, 小晶粒易发生沿晶断裂。结合断口形貌可见, ZH1 陶瓷的断裂主要为穿晶断裂, ZH2 陶瓷的断裂主要为沿晶断裂, ZH3 陶瓷的断裂主要为穿晶断裂与沿晶断裂并存。有文献表明, 当穿晶断裂与沿晶断裂共存时, 有利于材料力学性能的提高, 尤其是断裂韧度的提高^[16]。此外, ZH1、ZH2 和 ZH3 陶瓷中均存在凹坑 (如图中方框所示)。有文献提到, 在烧结过程中形成的孔隙为球形^[17], 根据图 3 中凹坑的形状可以判断这些凹坑不是烧结过程中形成的孔隙。结合图 2 物相分析可知, 这些凹坑的形状和尺寸与图 2 中浅灰色相的形状与尺寸相似, 因此凹坑可能是由于在断裂过程中 HfN 晶粒的拔出形成的。在材料的断裂过程中, 晶粒的拔出会消耗大量的断裂能, 因此, 有利于提高材料的抗弯强度。

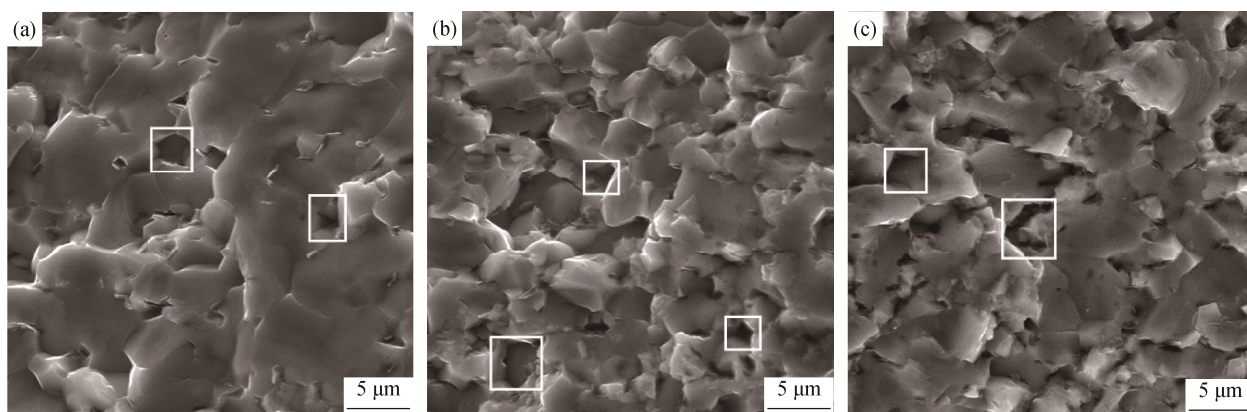


图 3 添加不同质量分数 HfN 的 ZrB_2 -HfN 陶瓷材料断口形貌图: (a) ZH1; (b) ZH2; (c) ZH3

Fig.3 Fracture morphologies of ZrB_2 -HfN ceramic materials with different HfN contents by mass: (a) ZH1; (b) ZH2; (c) ZH3

2.3 ZrB_2 -HfN 陶瓷材料的力学性能分析

表 2 为添加不同质量分数 HfN 的 ZrB_2 -HfN 陶瓷材料相对密度和力学性能。由表 2 可知, ZrB_2 -HfN 陶瓷材料的相对密度变化较小, 且随着 HfN 含量的增加而逐渐减小, 这主要是由于随着 HfN 含量的增加, 材料中气孔逐渐增多。随着 HfN 质量分数从 5% 增加到 15%, ZrB_2 -HfN 陶瓷材料硬度和抗弯强度先增大后减小, 当 HfN 质量分数为 10% 时, 硬度和抗弯强度达到最大值, 分别为 $(16.47\pm 0.24)\ \text{GPa}$ 和 $(734.48\pm 25)\ \text{MPa}$ 。这主要是因为 ZH2 陶瓷材料的晶粒细小且分布均匀。Zhao 等^[18]在研究 TiB_2 -SiC 陶瓷材料的微观组织和力学性能时指出, 晶粒细小且分布均匀有利于陶瓷材料力学性能的提高。同时, 在断裂过程中, 晶粒拔出需要消耗较多的断裂能, 有利于其抗弯强度的提高。ZH2 和 ZH3 陶瓷材料中存在较多粗大晶粒, 这些粗大晶粒的晶界处容易形

成应力集中, 且粗大晶粒容易在晶界和晶粒体中形成微裂纹等缺陷, 因此, 粗大晶粒不利于材料力学性能的提高^[19]。此外, 随着 HfN 含量的增多, ZrB_2 -HfN 陶瓷材料断裂韧度逐渐增大, 当 HfN 质量分数为 15% 时达到最大值, 为 $(5.81\pm 0.15)\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 这主要是由于 ZH3 陶瓷的断裂模式为穿晶断裂与沿晶断裂并存, 有效的促进了材料断裂韧度的提高; 当 HfN 质量分数为 10% 时, ZrB_2 -HfN 陶瓷材料断裂韧度值为 $(5.37\pm 0.15)\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 虽然其值没有达到最大, 但是与最大值 $[(5.81\pm 0.15)\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}]$ 相比只下降了 7.5%, 而与 HfN 含量为 5% 的材料断裂韧度值 $[(4.67\pm 0.22)\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}]$ 相比, 提高了 15%。综上所述, 当 HfN 质量分数为 10% 时, ZrB_2 -HfN 陶瓷材料具有较好的综合力学性能, 即硬度为 $(16.47\pm 0.24)\ \text{GPa}$ 、抗弯强度为 $(734.48\pm 25)\ \text{MPa}$ 、断裂韧度为 $(5.37\pm 0.15)\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

表 2 ZrB₂-HfN 陶瓷材料的相对密度和力学性能Table 2 Relative densities and mechanical properties of ZrB₂-HfN ceramic materials

编号	相对密度 / %	维氏硬度 / GPa	抗弯强度 / MPa	断裂韧度 / (MPa·m ^{1/2})
ZH1	99.4 ± 0.2	15.08 ± 0.20	422.96 ± 23	4.67 ± 0.22
ZH2	99.3 ± 0.1	16.47 ± 0.24	734.48 ± 25	5.37 ± 0.20
ZH3	99.1 ± 0.3	14.67 ± 0.23	540.46 ± 21	5.81 ± 0.15

3 结论

(1) 采用真空热压烧结技术, 在烧结温度 1750 °C、保温时间 30 min、烧结压力 30 MPa 的烧结参数下, 制备了添加不同质量分数 HfN 的 ZrB₂-HfN 陶瓷。

(2) 随着 HfN 质量分数从 5%增加到 15%, ZrB₂-HfN 陶瓷材料的硬度和抗弯强度先增大后减小, 断裂韧度逐渐增大。当 HfN 质量分数为 10%时, ZrB₂-HfN 陶瓷材料的硬度和抗弯强度达到最大值, 分别为(16.47±0.24) GPa 和(734.48±25) MPa, 这主要是由于该 ZrB₂-HfN 陶瓷晶粒细小且分布均匀。当 HfN 质量分数为 15%时, ZrB₂-HfN 陶瓷材料的断裂韧度达到最大值, 为(5.81±0.15) MPa·m^{1/2}, 这主要是由于该 ZrB₂-HfN 陶瓷材料的断裂模式为穿晶断裂与沿晶断裂共存, 有效提高了断裂韧度。

(3) 当 HfN 质量分数为 10%时, ZrB₂-HfN 陶瓷材料具有较好的综合力学性能, 其硬度、抗弯强度和断裂韧度分别为: (16.47±0.24) GPa、(734.48±25) MPa 和(5.37±0.20) MPa·m^{1/2}。

参考文献

- [1] Song J G, Xu M H, Wang X Q, et al. Influence of YAG content on the properties of YAG-ZrB₂ multi-phase ceramics. *Powder Metall Technol*, 2013, 31(5): 334 (宋杰光, 徐明晗, 王秀琴, 等. YAG 含量对 ZrB₂-YAG 复相陶瓷的性能影响研究. 粉末冶金技术, 2013, 31(5): 334)
- [2] Song J G, Wang F, Wang R H, et al. Influence of reinforced phase on properties of ZrB₂ ceramic matrix composite. *Powder Metall Technol*, 2016, 34(4): 243 (宋杰光, 王芳, 王瑞花, 等. 增强相对二硼化锆陶瓷基复合材料性能的影响. 粉末冶金技术, 2016, 34(4): 243)
- [3] Mao X D, Bai L, Shen W P, et al. Preparation of ZrB₂-SiC ceramic composites and testing of its resistance to thermal shock. *Powder Metall Technol*, 2008, 26(4): 260 (毛小东, 白玲, 沈卫平, 等. ZrB₂-SiC 复相陶瓷的制备及其耐热冲击性能的研究. 粉末冶金技术, 2008, 26(4): 260)
- [4] Chen L M, Suo X B, Wang A Z, et al. Thermal shock resistance and failure mechanism of ZrB₂-based ultra-high temperature ceramic composites-a short review. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(9): 1235 (陈丽敏, 索相波, 王安哲, 等. ZrB₂ 基超高温陶瓷材料抗热震性能及热震失效机制研究进展. 硅酸盐学报, 2018, 46(9): 1235)
- [5] Guo Q L, Pei J J, Wang J, et al. Effects of the content of SiC on properties of ZrB₂-SiC-Zr₂Al₄C₅ composite ceramics. *Rare Met Mater Eng*, 2018, 47(Suppl 1): 282 (郭启龙, 裴军军, 王璟, 等. SiC 含量对 ZrB₂-SiC-Zr₂Al₄C₅ 复相陶瓷性能的影响. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(增刊 1): 282)
- [6] Wang M F, Wang C A, Zhang X H. Effects of SiC platelet and ZrSi₂ additive on sintering and mechanical properties of ZrB₂-based ceramics by hot-pressing. *Mater Des*, 2012, 34: 293
- [7] Sonber J K, Murthy T S R Ch, Subramanian C, et al. Effect of CrSi₂ and HfB₂ addition on densification and properties of ZrB₂. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2012, 31: 125
- [8] Li Y J, Li J, Liu H L, et al. Oxidation behavior of ZrB₂-SiBCN composite ceramics at constant temperature. *J Synth Cryst*, 2016, 45(9): 2295 (李亚静, 李婧, 刘洪丽, 等. ZrB₂-SiBCN 复合陶瓷恒温氧化行为研究. 人工晶体学报, 2016, 45(9): 2295)
- [9] Li Y Y, Li Q G, Wang Z, et al. Preparation of ZrB₂-ZrC-SiC composite ceramic powder. *J Univ Jinan Sci Technol*, 2015, 29(1): 1 (栗媛媛, 李庆刚, 王志, 等. ZrB₂-ZrC-SiC 复合陶瓷粉体制备工艺. 济南大学学报(自然科学版), 2015, 29(1): 1)
- [10] An J, Song J P, Liang G X, et al. Effects of HfB₂ and HfN additions on the microstructures and mechanical properties of TiB₂-based ceramic tool materials. *Materials*, 2017, 10(5): 461
- [11] Song J P, Cao L, Gao J J, et al. Effects of HfN content and metallic additives on the microstructure and mechanical properties of TiC_{0.7}N_{0.3}-based ceramic tool materials. *J Alloys Compd*, 2018, 753: 85
- [12] Jing Y, Yuan H B, Lian Z S. Microstructure and mechanical properties of ZrB₂-HfC ceramics influenced by HfC addition. *Materials*, 2018, 11: 2046
- [13] Monteverde F, Fabbri D D, Bellosi A. Zirconium diboride-based composites. *Key Eng Mater*, 2002, 206: 961
- [14] Yue X Y, Cai Z X, Lü X H, et al. Effect of Ni content on microstructures and mechanical properties of hot-pressed TiC-TiB₂-Ni composite. *Mater Sci Eng A*, 2016, 668: 208

- [15] Mousavi M J, Zakeri M, Rahimpour M R, et al. Effect of Ni and C additives on pressureless sintering and mechanical properties of ZrB₂. *Adv Appl Ceram*, 2015, 114(5): 261
- [16] Wang L M, Liu H L, Huang C Z, et al. Effects of sintering processes on mechanical properties and microstructure of Ti(C,N)-TiB₂-Ni composite ceramic cutting tool material. *Ceramic Int*, 2014, 40(10): 16513
- [17] Song J P, Jiang L K, Liang G X, et al. Strengthening and toughening of TiN-based and TiB₂-based ceramic tool materials with HfC additive. *Ceramic Int*, 2017, 43(11): 8202
- [18] Zhao G L, Huang C Z, Liu H L, et al. Microstructure and mechanical properties of TiB₂-SiC ceramic composites by reactive hot pressing. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2014, 42: 36
- [19] Gu M L, Huang C Z, Zou B, et al. Effect of (Ni, Mo) and TiN on the microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramic tool materials. *Mater Sci Eng A*, 2006, 433: 39

(上接第 415 页)

- [10] Luz A P, Gabriel A H G, Consoni L B, et al. Self-reinforced high-alumina refractory castables. *Ceram Int*, 2018, 44: 2364
- [11] Yin X L, Chen M, Wang N, et al. Improvement of densification and mechanical properties of MgAl₂O₄-CaAl₄O₇-CaAl₁₂O₁₉ composite by addition of MnO. *Ceram Int*, 2017, 43(5): 4706
- [12] Liu X Y, Yang D X, Huang Z H, et al. In-situ synthesis of porous calcium hexa-aluminate ceramics and growth mechanism of the plate-like grains. *Ceram Int*, 2015, 41(10): 14727
- [13] Xiong X, Wang Z F, Wang X T, et al. Correlations between pore structure parameters and gas permeability of corundum porous materials. *J Am Ceram Soc*, <https://doi.org/10.1111/jace.16861>
- [14] Innocentini M D M, Pardo A R F, Pandolfelli V C. Influence of air compressibility on the permeability evaluation of refractory castables. *J Am Ceram Soc*, 2000, 83(6): 1536
- [15] Innocentini M D M, Pardo A R F, Pandolfelli V C, et al. Permeability of high-alumina refractory castables based on various hydraulic binders. *J Am Ceram Soc*, 2010, 85(6): 1517
- [16] Scheffler M, Colombo P. *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005