

燃烧合成法制备 NdB_6 超细粉体及反应机理

豆志河, 张延安, 文 明, 史冠勇, 赫冀成

(东北大学 材料与冶金学院, 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 沈阳 110819)

摘 要: 以 B_2O_3 、 Nd_2O_3 和 Mg 为原料, 采用燃烧合成法制备出 NdB_6 超细粉体。考察了反应气氛、制样压力和物料配比对反应产物微观形貌和物相的影响。采用 XRD、SEM 对产物进行了表征, 结果表明: 燃烧产物由 NdB_6 、 MgO 以及少量 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Nd}_2\text{B}_2\text{O}_6$ 组成, 稀硫酸处理去除可溶性成分后, 产物为单一的 NdB_6 相, 纯度为 99.1%。随着制样压力的增大, NdB_6 颗粒尺寸逐渐变小。制样压力为 20 MPa 时, 制备的 NdB_6 粉末平均粒度小于 500 nm。 $\text{Mg-B}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 三相反应历程: 首先 Mg 还原 Nd_2O_3 生成单质 Nd 和 MgO , 然后引发 Mg 还原 B_2O_3 生成单质 B 和 MgO , 同时生成的 Nd 和 B 反应得到 NdB_6 , 反应的表现活化能为 691.59 kJ/mol, 反应级数为 3.2。

关 键 词: 燃烧合成; 六硼化钕; 超细粉体; 反应机理

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation of Ultra-fine NdB_6 Powders by Combustion Synthesis and Its Reaction Mechanism

DOU Zhi-He, ZHANG Ting-An, WEN Ming, SHI Guan-Yong, HE Ji-Cheng

(Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral (Ministry of Education), School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819 China)

Abstract: Ultrafine powders NdB_6 were prepared by combustion synthesis with B_2O_3 , Nd_2O_3 and Mg as raw materials. The effects of reaction atmosphere, sample pressure and raw materials ratio on the reaction product morphology and phases were studied. Characterizations by XRD and SEM show that the products consist of NdB_6 , MgO and a little amount of $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ and $\text{Nd}_2\text{B}_2\text{O}_6$. After reaction with sulphuric acid at low concentration to eliminate the latter three components, the pure NdB_6 is obtained (purity 99.1%). As the preparation pressure increases, the NdB_6 particle sizes become small. When the sample pressure is 20 MPa, the average particle size is less than 500 nm. The preparation reaction process is as follows: firstly, Mg reduces Nd_2O_3 to generate Nd and MgO ; and then, the reaction between Mg and B_2O_3 are ignited to generate B and MgO ; at the same time, the generated Nd and B are reacted to produce NdB_6 . The apparent activation energy of the reaction is 691.59 kJ/mol and the reaction order is 3.2.

Key words: combustion synthesis; neodymium hexaboride; ultrafine powder; reaction mechanism

六硼化钕(NdB_6)是无氧类功能陶瓷材料, 包括粉末、多晶、单晶^[1]等形态, 具有 CaB_6 的 Pm-3m 型立方体结构, Nd 原子占据立方体的每个顶角, 正八面体排列的 B 原子位于中心^[2], 这种结构使之具有各向同性的特点。除此之外, NdB_6 还具有熔点高、

硬度高、化学稳定性好等优点^[3-6], 已广泛应用于民用工业和国防工业中^[7-8]。 NdB_6 粉末的制备方法包括元素合成法^[9]、碳化硼法^[10]以及硼热还原法^[11]等。其中, 元素合成法以钕、硼粉为原料, 在高温高压条件下合成得到 NdB_6 粉末; 碳化硼法以 Nd_2O_3 、 B_4C 和

收稿日期: 2013-10-09; 收到修改稿日期: 2014-01-23

基金项目: 国家自然科学基金(51002025) National Natural Science Foundation of China (51002025)

作者简介: 豆志河(1978-), 男, 博士, 副教授. E-mail: douzh@simm.neu.edu.cn

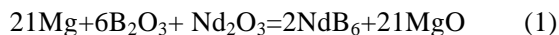
通讯作者: 张延安, 教授. E-mail: zta2000@163.net

活性炭粉为原料, 在 1446 K、 10^{-2} Pa 的真空条件下高温合成得到 NdB_6 粉末。这些方法存在工艺复杂、能耗高、合成效率低、杂质含量高、粉末粒度大等缺陷。硼热还原法以硼还原氧化钕等化合物制备 NdB_6 粉末, 与碳化硼法相比, 该法制备的 NdB_6 纯度高、优点, 但原料成本高。本研究以 B_2O_3 、 Nd_2O_3 和 Mg 为原料, 采用燃烧合成法制备了 NdB_6 超细粉末, 实现了 NdB_6 超细粉末低成本快速制备。

1 实验方法

1.1 NdB_6 粉末制备

以 Nd_2O_3 ($\geq 98\text{wt}\%$)、 B_2O_3 ($\geq 98\text{wt}\%$) 和 Mg ($\geq 99\text{wt}\%$) 为原料, 采用燃烧合成法制备 NdB_6 粉末, 反应原理如式(1):



具体步骤: 以反应式(1)的化学计量比为基准称取 Nd_2O_3 、 B_2O_3 和 Mg 反应物粉末; 将称量好的反应物料用研钵混合均匀, 压制成 $\phi 2\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 的圆柱坯体, 制样压力为 5~20 MPa; 将圆柱坯样放在反应炉内, 加热坯样顶部的电阻丝引发燃烧反应, 得到燃烧产物。用 20w% 稀硫酸(AR)浸出燃烧产物, 浸出温度为 45℃, 浸出时间为 30 h; 最后过滤、洗涤、干燥得到 NdB_6 粉末。

1.2 检测

采用 X 射线衍射分析仪(Rigaku D/max III B)确定燃烧产物和浸出产物的相组成; 采用 S4800 型扫描电子显微镜对不同条件下燃烧产物以及浸出产物的微观形貌进行分析。考察了氩气气氛下 $\text{Mg-B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mg-Nd}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{Mg-B}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 不同反应体系的 DSC 曲线, 升温速率为 20 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

由图 1 可知, 燃烧产物主要由 NdB_6 、 MgO 以及少量的 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Nd}_2\text{B}_2\text{O}_6$ 组成。大气中进行燃烧合成反应时, 反应产物中并没有生成氮化物等杂质相, 说明燃烧合成反应可在敞开体系中进行。对比真空气氛中燃烧产物的物相衍射峰强度发现, 真空条件下 NdB_6 相相对衍射强度更强, 说明真空中反应产物发育更充分。由此推测反应机理为:

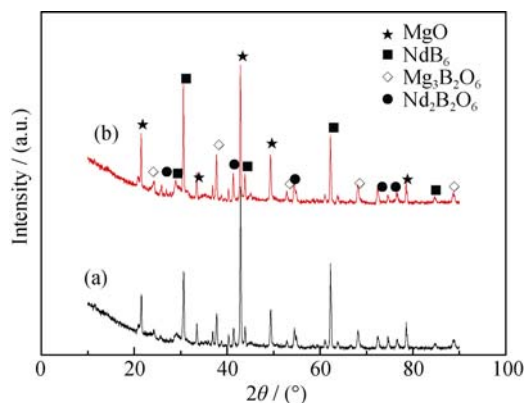
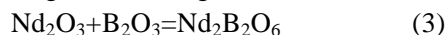
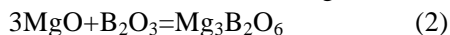
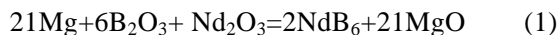
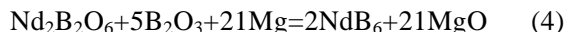


图 1 燃烧产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of combustion products

(a) excessive 5% of Mg in contrast to the theoretical mass ratio of reaction (1) and preparing sample pressure at 20 MPa in air; (b) excessive 10% of Mg in contrast to the theoretical mass ratio of reaction (1) and preparing sample pressure at 20 MPa in vacuum

生成 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Nd}_2\text{B}_2\text{O}_6$ 杂质相的原因^[12-13]如下: (1)传质差, 随着燃烧反应的进行, 反应温度迅速升高, 金属镁大量液化、挥发、逸出, 并与环境中的氧反应生成氧化镁。由于镁挥发损失会造成 B_2O_3 局部过剩, 过剩的 B_2O_3 与生成的 MgO 反应生成 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 副产物, 与未反应的 Nd_2O_3 反应生成 $\text{Nd}_2\text{B}_2\text{O}_6$ 副产物^[11]。(2)从动力学角度看, 燃烧合成反应的高温环境为两种副产物 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Nd}_2\text{B}_2\text{O}_6$ 的生成提供了充分的动力学条件。因此, 为弥补金属镁的挥发损失, 配料中配入过量的镁粉使 B_2O_3 局部过剩的几率降低, 进而抑制 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Nd}_2\text{B}_2\text{O}_6$ 生成。而且金属镁过量时, 还会促进如下二次反应的发生:



该反应可使 $\text{Nd}_2\text{B}_2\text{O}_6$ 副产物相转化为 NdB_6 , 从而提高 NdB_6 的收率。

由于 MgO 、 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Nd}_2\text{B}_2\text{O}_6$ 易溶于稀硫酸, 而 NdB_6 不溶于稀硫酸, 因此采用稀硫酸浸出燃烧产物, 可有效除去燃烧产物中的 MgO 、 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Nd}_2\text{B}_2\text{O}_6$ 等杂质相。由图 2 知, 硫酸浸出后, 燃烧

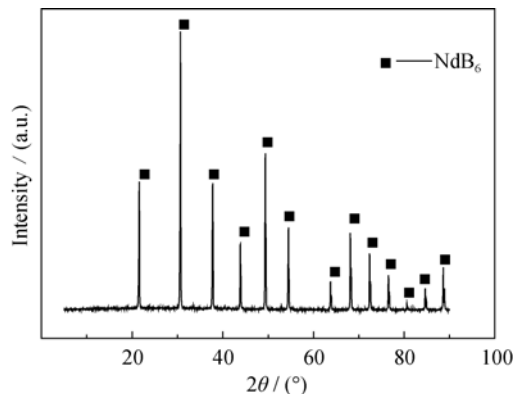
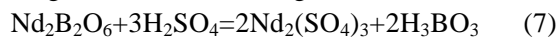


图 2 浸出产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of leaching products

产物中的 MgO 、 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Nd}_2\text{B}_2\text{O}_6$ 等杂质相被有效除去, 产品为纯净的 NdB_6 相。由此推测, 浸出过程的反应机理为:



2.2 SEM 观察

图 3 是不同条件下燃烧产物的 SEM 照片。其中,

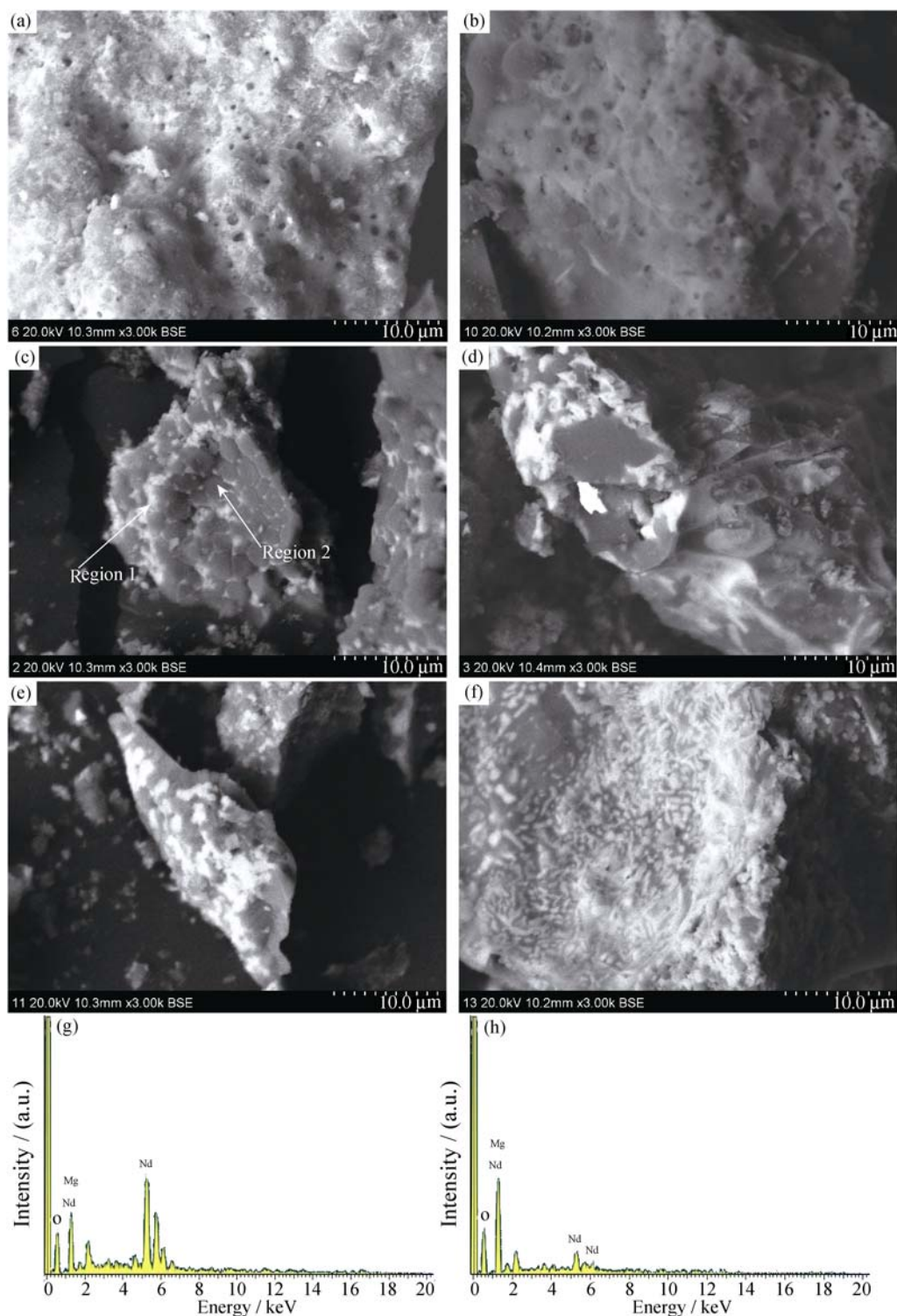


图 3 燃烧产物的 SEM 照片及能谱分析结果

Fig. 3 SEM images of burning products and EDS results

(a) theoretical mass ratio of reaction (1); (b)~(d) excessive 5%, 10% and 20% amount of Mg, respectively, more than theoretical mass ratio of reaction (1); (e) and (f) excessive 10% amount of Mg more than theoretical mass ratio of reaction (1) and reaction pressure at 10 MPa and 20 MPa, respectively; (g) and (h) EDS results of region1 and region 2 in sample (c), respectively

(a)为化学计量配料的试样, (b)为镁粉过量 5wt%的试样; (c)为镁粉过量 10wt%的试样; (d)为镁粉过量 20wt%的试样; (e)为镁粉过量 10wt%, 制样压力为 10 MPa 的试样; (f)为镁粉过量 10wt%, 制样压力为 20 MPa 的试样。对比图 3 中(a)~(f)试样发现, 燃烧产物中布满孔洞和孔隙, 产物出现明显的分层现象。随着还原剂镁粉配比量的增加和坯体压力的增大, 燃烧产物中分层现象变得不明显。结合 SEM 和 XRD 分析推测燃烧产物出现分层和孔隙的原因有以下几方面:

(1) 试样燃烧时出现燃烧波周期性运动现象。燃烧波宏观上出现快位移和慢位移交替, 给燃烧产物留下明显的宏观分层。

(2) 随着燃烧反应的进行, 反应温度迅速升高, 反应物料中易挥发物质(如 Mg 、 B_2O_3 及吸附水)大量挥发, 从而在反应产物中形成显著的孔隙。

(3) 随反应温度升高, 在毛细作用下熔融的 B_2O_3 进入试样孔隙中, B_2O_3 原来的位置会形成新的孔隙。

(4) 反应物料中还原剂 Mg 过量时, 燃烧产物中分层现象变得不明显, 孔洞和孔隙减少。因为 Mg 配料量过量时, B_2O_3 局部过剩的几率降低, 燃烧产物中孔隙形成的几率也降低。

实验发现, 当反应物料压制成块体进行燃烧合成反应时, 产物收率(NdB_6 粉末实际质量与 NdB_6 理论质量的比值)明显增加。如, 试样(a)收率仅为 65.6%, 而试样(e)、(f)的收率分别增加到 82.3% 和 87.5%。因此, 将反应物料压制成块体进行燃烧合成反应, 有利于提高产物的收率。

由图 3 可知, 燃烧产物中存在以 MgO 相为主的黑色暗点区和以 NdB_6 为主的白色亮点区两个特征区域, 其具体的微区分析结果如图 3(g)和(h)所示。其中, 图 3(g)是图 3 中试样(c)中区域 1 的能谱分析结果, 该区域中 O 、 Mg 、 Nd 原子百分比分别为 51.33%、42.86%和 5.81%。结合图 1 中 XRD 物相结果由此推测该区域除存在氧化镁相外, 还有少量的 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Nd}_2\text{B}_2\text{O}_6$ 相存在。由于硼原子序数较小, 且相对含量较少, 所以能谱曲线找不到硼明显的特征峰^[14]。图 3(h)是图 3 中试样(c)中区域 2 的能谱分析结果。该区域中 O 、 Mg 、 Nd 原子百分比分别为 39.61%、31.19%和 29.20%。由此推测该区域除存在 NdB_6 外, 还有大量的 MgO 相存在。由不同条件下燃烧产物中微区分布(MgO 相区和 NdB_6 相区)特点可知, 以 B_2O_3 、 Nd_2O_3 和 Mg 为原料, 采用燃烧合成法制备 NdB_6 粉体时, 合成的 NdB_6 是原位弥散分布在 MgO 基体中。随着制坯压力增大, NdB_6 相在

MgO 基体中分布变得更加均匀。

由图 4 不同条件下制备产物的 SEM 照片可看出: NdB_6 单体颗粒呈立方体, 但颗粒分布不够均匀。在表面能作用下, 其中小颗粒吸附团聚, 形成多孔的蜂窝状团聚体。大气和真空气氛中制备的 NdB_6 微观结构没有明显的差别, 但大气中制备的 NdB_6 粉末中絮状晶更明显。因为真空条件下反应体系散热速度慢, 可以保持较长时间的高温环境, 为晶体发育提供了更充分的条件。随着制样压力增大, 颗粒粒径逐渐变小。因为制样压力增大, 坯体致密度增加, 坯样内部孔隙减少, NdB_6 晶体的生长空间受到限制。

图 4(g)是图 4 中试样(f)中箭头所指微区 1 的能谱分析结果。由图可知, 产物中只有元素钕, 其原子百分比为 100%, 结合图 2 浸出产物的 XRD 结果, 推测只有 NdB_6 相。制样压力为 20 MPa 时制备的 NdB_6 粉末纯度为 99.1%, 平均粒度小于 $1\ \mu\text{m}$, 多数在 500 nm 左右, 或更细小。

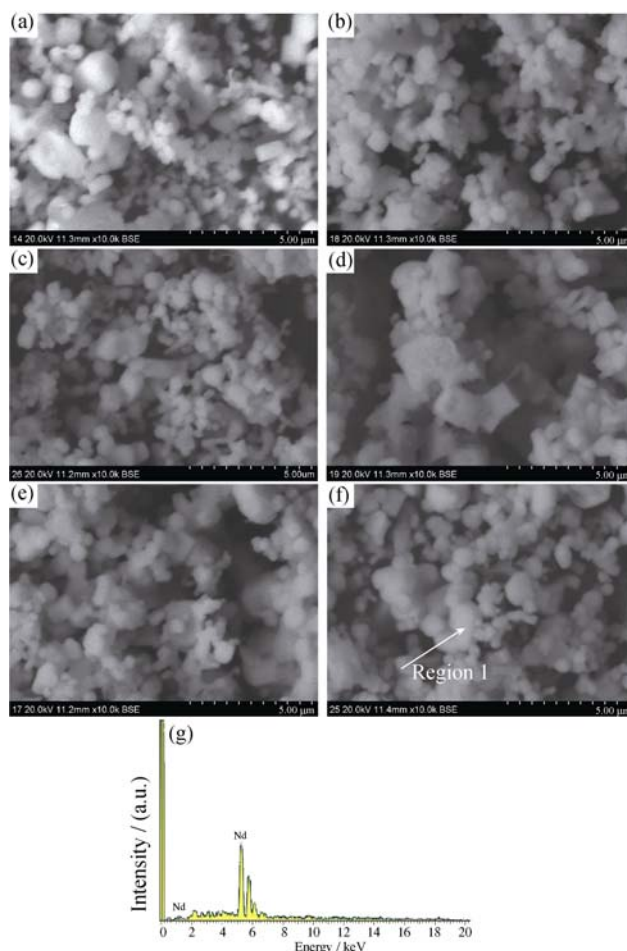


图 4 NdB_6 粉末的 SEM 照片及能谱分析结果

Fig. 4 SEM images of NdB_6 powders and EDS result

The preparing pressures for samples (a)-(c) are 5, 10 and 20 MPa in atmosphere, respectively, and samples (d)-(f) are 5, 10 and 20 MPa in vacuum, respectively; (g) EDS result of region 1 in (f)

2.3 反应机理分析

燃烧合成反应涉及到 Mg-B₂O₃-Nd₂O₃ 三相反应,其动力学过程复杂,采用 DSC 手段对燃烧合成过程中可能涉及的反应体系: Nd₂O₃-Mg、B₂O₃-Mg、Mg-B₂O₃-Nd₂O₃ 分别进行研究。温度范围:室温~1300℃;氩气气氛保护下,氩气流速 30 mL/min,升温速率 20℃/min,结果如图 5 所示。由图 5(a)可知 Mg-B₂O₃ 体系的 DSC 曲线上 130℃附近出现脱除吸附水的吸热峰;650℃附近出现 Mg 熔化吸热峰;750~800℃附近出现了 Mg 还原 B₂O₃ 的反应放热峰,由此推测该体系反应为液-液反应。由图 5(b)可知, Mg-Nd₂O₃ 体系 DSC 曲线上 550℃附近出现的明显放热峰,是 Mg 还原 Nd₂O₃ 生成 Nd 和 MgO 的反应。因为在 650℃附近没再出现镁的熔化吸热峰,由此推测 650℃前还原反应已经完成。由图 5(c)可知, Mg-B₂O₃-Nd₂O₃ 体系的 DSC 曲线上 600℃附近出现了明显的反应放热峰,与图 5(b)中 Mg-Nd₂O₃ 二元反应体系相比, Mg-B₂O₃-Nd₂O₃ 三元反应体系的放热峰变得更宽,同时未发现 800℃附近的由 Mg-B₂O₃ 二元体系中 Mg 还原 B₂O₃ 的反应放热峰。由此推测, Mg-B₂O₃-Nd₂O₃ 三元反应体系的反应历程为:首先 Mg 还原 Nd₂O₃ 的反应在 550℃附近生成 Nd,放出大量的反应热,反应体系温度急剧升高,进而引发 Mg 还原 B₂O₃ 的反应生成 B,同时与生成的 Nd 反应得到 NdB₆。采用 Freeman-Carroll 法^[14]处理得 Mg-B₂O₃-Nd₂O₃ 体系中合成 NdB₆ 的反应放热峰表观活化能 E_a 为 691.59 kJ/mol,反应级数 n 为 3.2。

根据燃烧产物的 XRD、SEM、DSC 分析结果,推测 Mg-B₂O₃-Nd₂O₃ 三元体系间的燃烧合成反应过程机理模型^[13]如图 6 所示。在原始反应坯样中,大尺寸的镁粉颗粒被小尺寸的 Nd₂O₃ 和 B₂O₃ 包围(如

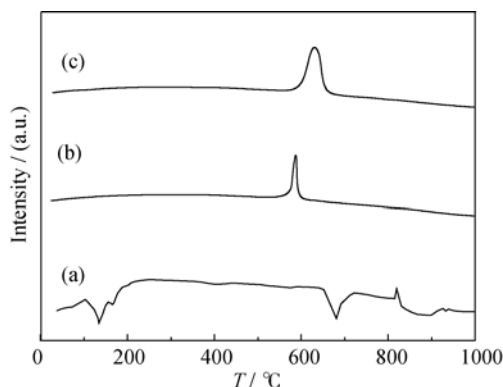


图 5 不同反应体系的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of different reaction systems

(a) Mg-B₂O₃ system; (b) Mg-Nd₂O₃ system; (c) Mg-B₂O₃-Nd₂O₃ system

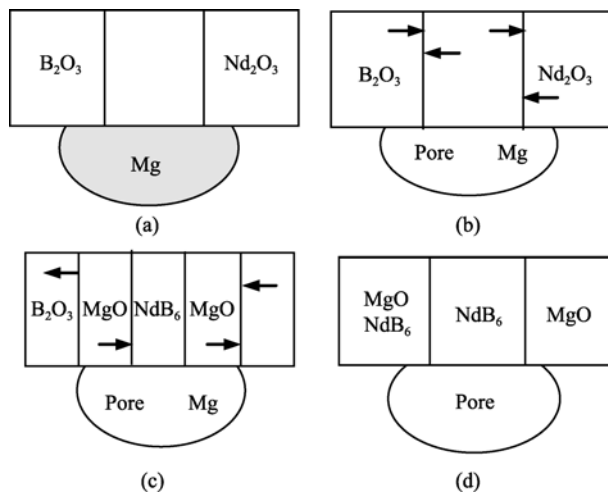
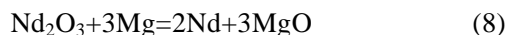


图 6 Mg-Nd₂O₃-B₂O₃ 体系的反应机理

Fig. 6 Reaction mechanism of Mg-Nd₂O₃-B₂O₃ system

图 6(a)); 预热区内来自反应区的热量会使细小的镁粉熔化,熔融的金属镁在毛细力的作用下渗入进 B₂O₃ 和 Nd₂O₃ 的间隙(如图 6(a)、(b))内;随着反应温度的升高,液态镁与 Nd₂O₃ 之间发生液-固反应,生成早期 MgO 和 Nd,如式(8)所示:



Nd₂O₃ 和 Mg 液间的反应热引发液态镁(含 Nd)与 B₂O₃ 反应生成后期 MgO 和 B,如式(9)所示:



同时 B 与 Nd 反应形成 NdB₆,并放出大量的热(如图 6(c)),如式(10)所示:



大颗粒 Mg 熔化或气化(沸点 1129℃)依靠扩散方式通过先期 MgO 参与反应。由于燃烧反应过程中的高温环境使得 B₂O₃ 气化并与 Mg 液和 Mg 蒸气在先期形成的 MgO 间隙和内部反应生成 MgO 和 NdB₆。随着反应的进行,先期形成的 NdB₆ 在 MgO 颗粒间逐步长大(如图 6(d))。由于生成的 MgO 快速凝固收缩,因此在 MgO 内生成的 NdB₆ 继续长大变得十分困难,进而形成含有多个 NdB₆ 晶核的表面为 MgO 的球形颗粒。燃烧波过后,燃烧产物仍维持较长时间的高温状态, NdB₆ 晶粒进一步长大,个别的 NdB₆ 晶粒将长出 MgO 基体外。由于反应物混料不均匀,会导致 Nd₂O₃ 和 B₂O₃ 局部过剩的分布状态,随着反应进行,生成的 MgO 会与局部过剩的 Nd₂O₃、B₂O₃ 反应生成 Nd₂B₂O₆、Mg₃B₂O₆,反应如式(2)、(3)所示。另外,随着反应温度的升高,在反应过程中 Mg 会大量气化挥发损失,进而加剧副反应(2)、(3)的发生。为避免 Nd₂B₂O₆、Mg₃B₂O₆ 副产物的生成,配料时应适量增大 Mg 的配料量,弥补 Mg 的损失。

3 结论

(1) 燃烧产物主要由 NdB_6 、 MgO 以及少量的 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Nd}_2\text{B}_2\text{O}_6$ 组成, 在大气中进行燃烧合成反应不生成氮化物, 说明燃烧合成反应可直接在敞开体系中进行。浸出产物为纯净的 NdB_6 相, 其纯度为 99.1%。

(2) SEM 结果表明: NdB_6 单体颗粒为立方体。随着制样压力的增大, 颗粒尺寸逐渐变小。大气中进行燃烧合成反应制备的 NdB_6 粒度较小, 存在明显的絮状团聚体, 且粒度分布不均匀。

(3) $\text{Mg-B}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 三相反应历程: Mg 首先还原 Nd_2O_3 生成单质 Nd 和 MgO , 然后引发 Mg 还原 B_2O_3 生成单质 B 和 MgO , 同时生成的 Nd 和 B 快速反应得到 NdB_6 , $\text{Mg-B}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 三相反应的表现活化能为 691.59 kJ/mol, 反应级数为 3.2。

参考文献:

- [1] JI X H, ZHANG Q Y, XU J Q, *et al.* Rare-earth hexaborides nanostructures: recent advances in materials, characterization and investigations of physical properties. *Progress in Solid State Chemistry*, 2011, **39**(2): 51–69.
- [2] GYGAX F N, SCHENCK A. Dynamics of positive muons in CaB_6 . *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, **404–406**(11): 360–364.
- [3] BLOMBERG M K, MERISALO M J, Korsukova M, *et al.* Single crystal X-ray diffraction study of NdB_6 , YbB_6 and EuB_6 . *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, **217**: 123–127.
- [4] KUBO Y, ASANOB S, HARIMAC H. Fermi surfaces in anti-ferromagnetic compounds NdIn_3 and NdB_6 . *Condensed Matter*, 1993, **188**(2): 132–135.
- [5] KANAKALA R, ESCUDERO R, ROJAS G, *et al.* Mechanisms of combustion synthesis and magnetic response of high-surface-area hexaboride compounds. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, **3**(4): 1093–1100.
- [6] MARIAN R, JOSEF S, EVA S, *et al.* Heat capacity of NaB_6 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, **310**: 595–597.
- [7] DING Q W, ZHAO Y M, XU J Q, *et al.* Large-scale synthesis of neodymium hexaboride nanowires by self-catalyst. *Solid State Communications*, 2007, **141**: 53–56.
- [8] LU J Q, QIN J N, LU W J, *et al.* In situ preparation of $(\text{TiB}+\text{TiC}+\text{Nd}_2\text{O}_3)/\text{Ti}$ composites by powder metallurgy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **469**(1/2): 116–122.
- [9] LIU YANG. Synthesis of NdB_6 and Fabrication Technique of in situ $(\text{TiB}+\text{TiC}+\text{Nd}_2\text{O}_3)/\text{Ti}$ Composites by Powder Metallurgy, Shanghai Jiaotong University Press, 2007: 12–25.
- [10] LIU Y, LU W J, QIN J N, *et al.* A new route for the synthesis of NdB_6 powder from $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ system. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, **431**(1/2): 337–341.
- [11] ZHAO XD, LIU X Y, LIN F, *et al.* A new route for the synthesis of boron-rich rare-earth boride NdB_6 under high pressure and high temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, **249**: 247–250.
- [12] DOU ZHIHE, ZHANG TING'AN, LIU YAN, *et al.* Preparation of CeB_6 nano-powders by self-propagating high-temperature synthesis (SHS). *Journal of Rare Earths*, 2011, **29**(11): 986–989.
- [13] ZHANG TING-AN, DOU ZHIHE. Growth mechanism of TiB_2 powder prepared by SHS-metallurgy, *Journal of Inorganic Material*, 2006, **21**(3): 583–590.
- [14] Li Yuzeng. Thermal Analysis. Beijing: Qinghua University Press, 1987: 207–219.