

# 水热-热压耦合法制备陶瓷/碳复合材料及其性能研究

徐元强<sup>1</sup>, 何青<sup>1</sup>, 李超<sup>2</sup>, 吴雪平<sup>1\*</sup>

(1. 合肥工业大学化学与化工学院, 安徽合肥 230009;

2. 合肥科晶材料技术有限公司, 安徽合肥 230088)

**摘要:**以埃洛石为模板、壳聚糖为碳源,通过水热制备埃洛石/碳;调控两者的质量比,热压得到陶瓷/碳复合材料。采用阿基米德排水法、三点弯曲测试和扫描电镜等研究埃洛石表面碳质量分数对复合材料的致密度、力学和导电性能的影响。结果表明,碳在热压中进一步碳化,埃洛石转变为莫来石,复合材料中碳均匀分布;随着埃洛石表面碳质量分数的增加,复合材料内部微裂纹增多,弯曲强度逐渐降低,但少量碳的添加增加了陶瓷的断裂韧性;当  $m(\text{埃洛石}):m(\text{壳聚糖})$  为 8 时,复合材料的断裂韧性最高,比不添加碳的陶瓷提高了 12.93%;当  $m(\text{埃洛石}):m(\text{壳聚糖})$  为 2 时,复合材料的电导率最高,达到 23.15 S/m。

**关键词:**埃洛石;水热;陶瓷/碳;力学性能;导电性能

中图分类号:TQ174.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)04-0134-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.04.026

## Preparation of halloysite-based ceramic/carbon composites by hydrothermal-hot pressing coupling method and study on properties

XU Yuan-qiang<sup>1</sup>, HE Qing<sup>1</sup>, LI Chao<sup>2</sup>, WU Xue-ping<sup>1\*</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Hefei Kejing Materials Technology Co., Ltd., Hefei 230088, China)

**Abstract:** Halloysite/carbon are prepared by hydrothermal method using halloysite as template and chitosan as carbon source. By adjusting the mass ratio of halloysite to chitosan, ceramic/carbon composites are prepared by hot pressing sintering. The effects of carbon content on the density, mechanical property and electrical conductivity of composites are probed by Archimedes drainage method, three-point bending test and SEM. The results show that further carbonization occurs for the deposited carbon on halloysite surface, and halloysite transfers to mullite during hot pressing. Carbon is uniformly distributed in ceramic. With the increase of carbon content on the surface of halloysite, the generation of internal microcracks in composites increases and the flexural strength of the composites decreases gradually. Adding a small amount of carbon can improve the fracture toughness of ceramic. When the mass ratio of halloysite to chitosan is 8, the fracture toughness of the composite reaches the highest, which is 12.93% higher than that of the ceramic without carbon. When the mass ratio of halloysite to chitosan is 2, the electrical conductivity of composite achieves the highest, being 23.15 S·m<sup>-1</sup>.

**Key words:** halloysite; hydrothermal; ceramic/carbon; mechanical properties; electrical conductivity

埃洛石 (HAL) 是一种呈中空管状结构的层状硅酸盐矿物,内径为 10~30 nm,外径为 50~70 nm,由铝氧八面体片和硅氧四面体片按照化学计量比 1:1 卷曲而成<sup>[1]</sup>。HAL 作为传统陶瓷原料,1 300℃ 煅烧后得到莫来石<sup>[2-3]</sup>。

莫来石具有高抗蠕变性能、低热膨胀系数、热稳定性好等性能,广泛应用于高温工程陶瓷零件。但莫来石的断裂韧性低、电热性能差,限制了其应用领域<sup>[4-5]</sup>。添加碳材料可以促进裂纹桥接和裂纹偏

转,形成电热网络,改善陶瓷的电热性能<sup>[6-9]</sup>。碳材料大多以球磨或机械搅拌等共混的方式引入陶瓷以制备陶瓷/碳复合材料,当碳质量分数过高时容易发生团聚,损害陶瓷的力学性能。Lin 等<sup>[10]</sup>发现添加大于 15% CNTs 时,CNTs 发生团聚,导致 TiB<sub>2</sub>-SiC 的力学性能降低。

在前期工作中,以黏土矿物和糖类化合物为原料成功制备了黏土/碳<sup>[11-12]</sup>,实现了纳米碳在黏土表面均匀负载。在此基础上,笔者采用水热-热压

收稿日期:2021-04-13;修回日期:2022-01-29

基金项目:国家自然科学基金(51872070)

作者简介:徐元强(1997-),男,硕士研究生,主要从事黏土基陶瓷/碳复合材料的研究,2289919936@qq.com;吴雪平(1978-),女,博士,教授,主要从事碳纤维及其复合材料和无机非金属矿物材料的研究,通讯联系人,xuepingw@ustc.edu.cn。

两步耦合法制备陶瓷/碳复合材料。以 HAL 和壳聚糖为原料水热合成埃洛石/碳 (HAL/C) 粉末,热压得到复合材料,探讨 HAL 与壳聚糖的质量比对复合材料力学和导电性能的影响。

## 1 材料与试剂

### 1.1 试剂

埃洛石,郑州金阳光陶瓷有限公司生产,其成分如表 1 中所示;壳聚糖( $(C_6H_{11}NO_4)_n$ ,生物试剂);导电银浆(PC-Ag-8060),贵研铂业股份有限公司生产。

表 1 埃洛石的化学成分

氧化物	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	其他
质量分数/%	50.31	38.27	7.59	1.22	1.12	1.48

### 1.2 仪器

利用扫描电镜(SEM,SU8020 型)观察样品的形貌。利用场发射透射电镜(TEM,JEM-2100F 型)观察样品的形貌和表面成分。利用 X 射线分析仪(XRD,X'Pert PRO MPD 型)对样品进行物相分析。利用元素分析仪(EA,Vario EL cube 型)检测样品中的元素含量。

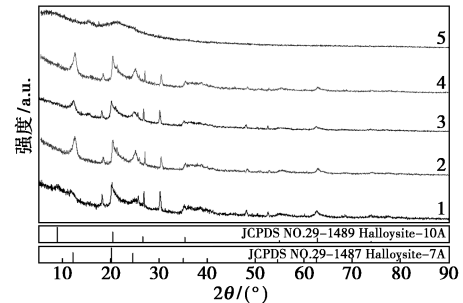
采用阿基米德排水法测试样品的密度和显气孔率;采用三点弯曲法测试样品的弯曲强度(样品尺寸为 36 mm×4 mm×3 mm,压头下降速率为 0.5 mm/min);采用单边切口梁法(SEN3B)测试样品的断裂韧性(样品尺寸为 22 mm×4 mm×2 mm,切口深度为 2 mm,压头下降速率 0.05 mm/min);采用电阻仪(Keithley 2000)对样品的电阻率进行测量。

## 2 实验部分

将埃洛石、壳聚糖置于 70 mL 的蒸馏水中,磁力搅拌 2 h,然后将混合溶液倒入 100 mL 水热釜中,180℃水热 24 h,水热产物用蒸馏水和乙醇交替洗涤数次,80℃干燥 12 h。 $m$ (埃洛石): $m$ (壳聚糖)分别为 8、4、2,制备的样品依次命名为 HAL/C-8、HAL/C-4、HAL/C-2。壳聚糖在相同条件下得到水热碳,命名为 C。产物的 XRD 谱图如图 1 所示,HAL 和 HAL/C 的元素分析结果如表 2 所示,HAL/C-2 的形貌及能谱分析图如图 2 所示。

将 HAL/C 在 Ar 气氛保护下,于 1 300℃、15 MPa 热压得到陶瓷/碳复合材料。热压 HAL/C-8、HAL/C-4、HAL/C-2 所得产物分别命名为

HBC/C-8、HBC/C-4、HBC/C-2。埃洛石(HAL)和碳(C)在相同条件下的热压产物分别命名为 HBC 和 HC。

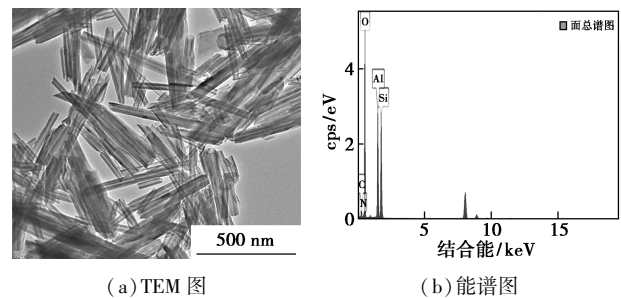


1—HAL;2—HAL/C-8;3—HAL/C-4;4—HAL/C-2;5—C

图 1 HAL、C、HAL/C-8、HAL/C-4 和 HAL/C-2 的 XRD 谱图

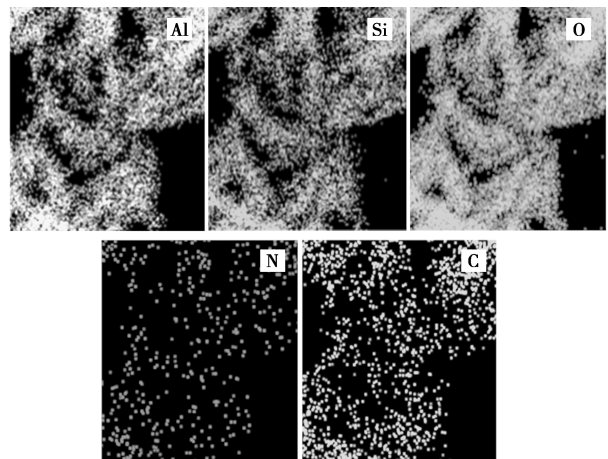
表 2 HAL 和 HAL/C 的元素分析

样品	元素质量分数/%		
	C	H	N
HAL	0.19	2.58	0.06
HAL/C-8	4.36	2.86	0.81
HAL/C-4	7.70	2.77	1.51
HAL/C-2	11.22	2.24	2.91



(a) TEM 图

(b) 能谱图



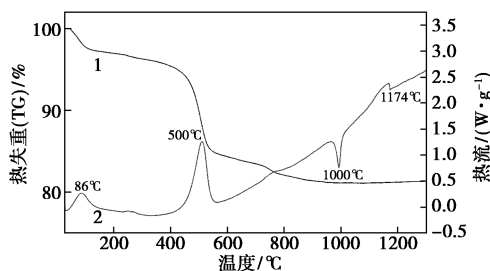
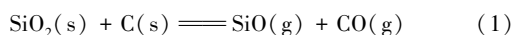
(c) Mapping 图

图 2 HAL/C-2 的 TEM、能谱及 Mapping 图

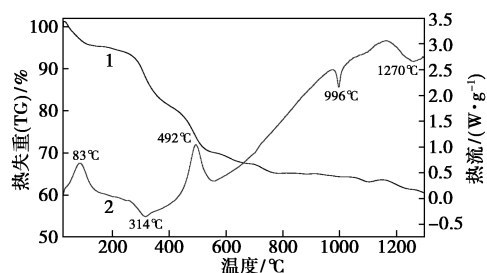
### 3 结果与分析

#### 3.1 陶瓷/碳复合材料的结构表征

埃洛石(HAL)和埃洛石/碳(HAL/C-2)的 TG-DSC 曲线如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出,随着温度的升高,HAL 的质量逐渐降低,最后趋于平缓。根据 DSC 曲线,85℃ 处的吸热峰为 HAL 自由水的脱除,500℃ 处的吸热峰为 HAL-OH 的脱除;1 000℃ 处的放热谷是 HAL 的结构塌陷以及生成单独短程有序 SiO<sub>2</sub> 和 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[2]</sup>,1 172℃ 处的放热谷是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 反应生成莫来石<sup>[13]</sup>。由图 3(b)中可以看出,相比于 HAL,HAL/C 表面的碳在升温过程中继续碳化,在 314℃ 表现出新的放热峰<sup>[14]</sup>。1 172℃ 处的放热峰消失,1 270℃ 出现了新的放热峰,这是由于 SiC 的生成温度[见反应式(1)和反应式(2)]与莫来石的温度接近<sup>[13]</sup>,导致只出现 1 个放热峰。



(a) HAL



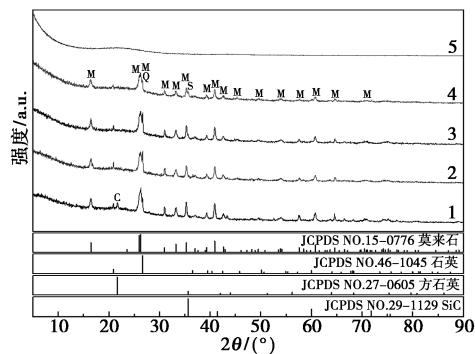
(b) HAL/C-2

1—TG; 2—热流

图 3 HAL 和 HAL/C-2 的 TG-DSC 图

埃洛石 (HAL) 及埃洛石/碳 (HAL/C) 在 1 300℃ 热压后产物的 XRD 谱图如图 4 所示。由图 4 中可以看出,HAL 在热压后形成莫来石,同时在 2θ 为 21.5° 和 26.6° 处分别出现方石英和石英的衍射峰。壳聚糖水热碳化后产物碳 (C) 在 1 300℃ 热压后产物 (HC) 仅在 20~30° 处出现 1 个大宽峰,说

明 HC 呈无定形碳。HAL/C 在热压后,方石英相消失,在 2θ 为 35.6° 处出现 SiC 的衍射峰,发生了反应(1)和反应(2),并随着 HAL 表面碳质量分数的增加,SiC 衍射峰的强度逐渐增加。



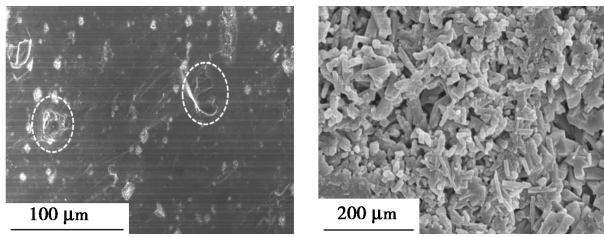
1—HBC; 2—HBC/C-8; 3—HBC/C-4; 4—HBC/C-2; 5—HC

图 4 陶瓷/碳复合材料的 XRD 谱图

注: M 为莫来石; Q 为石英; C 为方石英; S 为碳化硅。

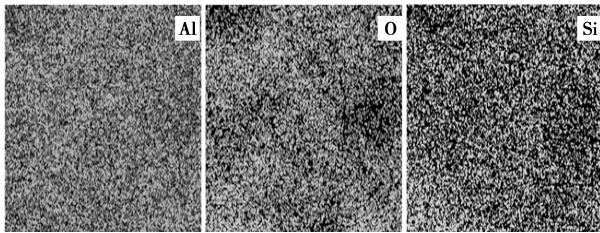
热压 HAL 所得陶瓷 (HBC) 和热压 HAL/C 所得陶瓷/碳 (HBC/C) 复合材料断裂面的 SEM 图如图 5 所示。从图 5(a) 中可以看出, HBC 的断裂面较光滑, 仅有少量的孔隙和裂纹 (圆圈和箭头处), 呈脆性断裂。由图 5(d)、图 5(g)、图 5(j) 中可以看出, 随着碳质量分数的增加, HBC/C 中的裂纹尺寸和数量逐渐增加。裂纹会降低陶瓷的力学性能<sup>[15]</sup>, 但当裂纹尺寸和数量很少时, 裂纹之间可以发生桥接, 增加裂纹偏转和延长传播路径, 消耗更多的断裂能, 有利于提升断裂韧性<sup>[16]</sup>。从图 5(b) 中可以看出, 莫来石呈针棒状<sup>[17]</sup>。从图 5(c) 中可以看出, HBC 中有 Al、Si、O 的存在。莫来石晶须之间存在少量的堆积孔隙, 孔隙会缩短裂纹的传播路径, 从而减少断裂能的消耗<sup>[18]</sup>。HBC/C 中莫来石的针棒状结构并没有随着碳质量分数的增加而改变, 只是出现了团聚。这是由于碳填充在莫来石晶须之间, 减少了孔隙。Erkalfa 等<sup>[19]</sup> 认为碳具有自润滑特性, 能够提高压实性和压缩性, 有利于陶瓷的致密化。从图 5(f) 中可看出, 碳在 HBC/C 中均匀分布。由于 HAL/C 表面碳先天性均匀分布, 热压中碳继续在 HAL 表面原位碳化, 保证了碳的均匀分散, 有利于力学和导电性能改善。由图 5(e)~图 5(h) 中可以看出, 随着 HAL 表面碳质量分数的增加, 热压后碳将莫来石包裹形成较大的团聚体。复合材料中碳质量分数较高时, 出现大量裂纹和孔隙。这是由于碳阻碍莫来石之间的烧结性<sup>[20]</sup>, 使得复合材料中出现大量裂纹和孔

隙。随着 HAL 表面碳质量分数的增加,碳在 HBC/C 中仍均匀分布。

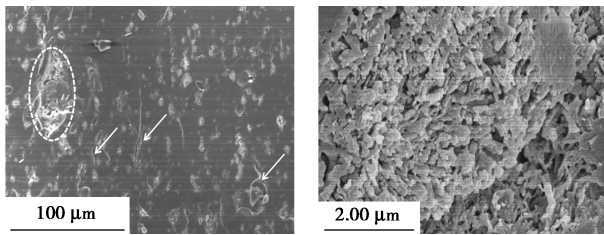


(a) HBC

(b) HBC 的放大图

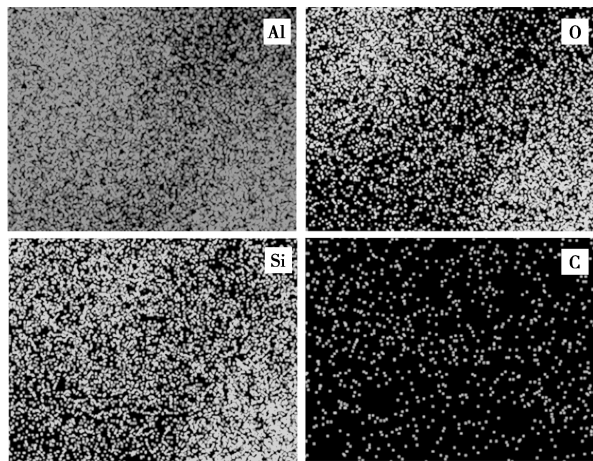


(c) Mapping 图

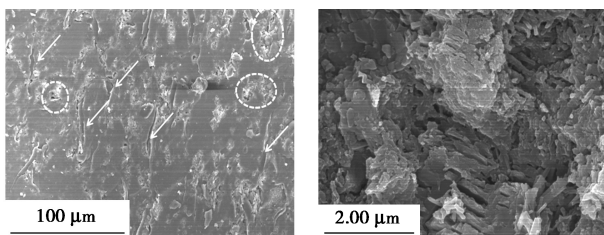


(d) HBC/C-8

(e) HBC/C-8 的放大图

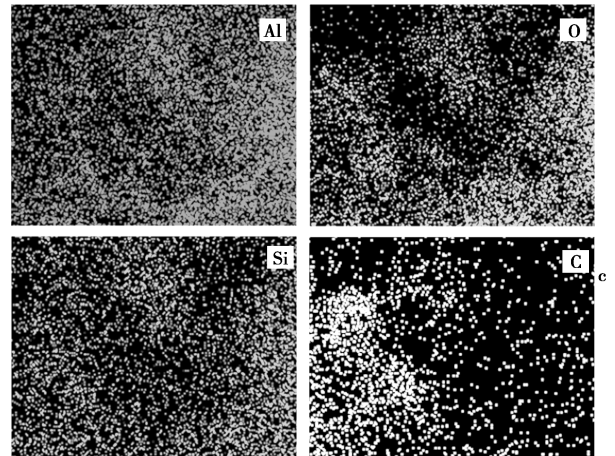


(f) Mapping 图

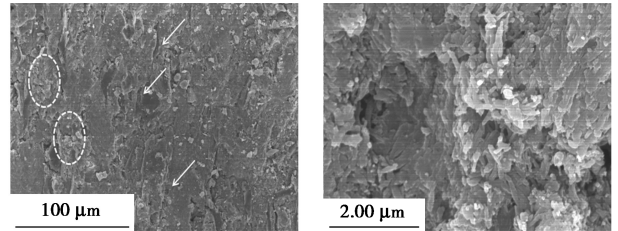


(g) HBC/C-4

(h) HBC/C-4 的放大图

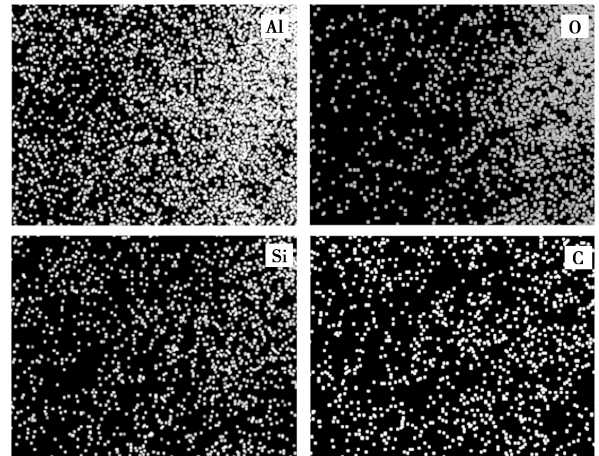


(i) Mapping 图



(j) HBC/C-2

(k) HBC/C-2 的放大图



(l) Mapping 图

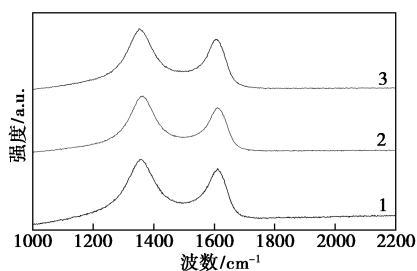
图 5 陶瓷/碳复合材料的断面扫描图及 Mapping 图

复合材料的元素分析结果如表 3 所示。由表 3 中可以看出, HBC 中的 C、H、N 3 种元素的质量分数基本为零。HAL 在热压中会脱除层间水和结构—OH, 导致氢元素消失。随着 HAL 表面碳质量分数的增加, HAL/C 中的碳质量分数逐渐增加。与 HAL/C 相比, 复合材料中的碳质量分数减少, 氢和氮质量分数几乎消失。这是由于 HAL/C 在热处理过程中—OH、H<sub>2</sub>O 和挥发性胺的脱除, 导致氢和氮质量分数接近消失<sup>[21]</sup>。HAL/C 在热压中反应式(1)和式(2)的发生, 导致碳的质量分数降低。

表 3 陶瓷/碳复合材料的元素分析

样品	质量分数/%		
	C	H	N
HBC	0.21	0.03	0.04
HBC/C-8	2.36	0.06	0.09
HBC/C-4	5.42	0.07	0.13
HBC/C-2	9.08	0.12	0.19

复合材料的 Raman 光谱如图 6 所示。HAL 的拉曼光谱在  $1\ 000\sim 2\ 000\ \text{cm}^{-1}$  范围内没有吸收峰<sup>[22]</sup>。因此,从图 6 中可以看出, $1\ 000\sim 2\ 000\ \text{cm}^{-1}$  范围内 2 个峰为复合材料中的碳。位于  $1\ 375\ \text{cm}^{-1}$  处的峰为 D 峰,代表碳原子晶格的缺陷, $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$  处的峰为 G 峰,代表碳原子  $\text{sp}^2$  杂化的面内伸缩振动。HBC/C-8、HBC/C-4、HBC/C-2 的  $I_D/I_G$  值分别为 1.209、1.167、1.103。HBC/C 的  $I_D/I_G$  值随着碳质量分数的增加而减小,说明碳质量分数的增加促进了碳的石墨化<sup>[23]</sup>。



1—HBC/C-8;2—HBC/C-4;3—HBC/C-2

图 6 陶瓷/碳复合材料的 Raman 光谱

### 3.2 陶瓷/碳复合材料的密度、力学性能和导电性能

复合材料的密度和致密度如表 4 所示。由表 4 中可以看出,HBC 的密度为  $2.76\ \text{g}/\text{cm}^3$ ,随着 HAL 表面碳质量分数的增加,HBC/C 的密度逐渐减小。HBC/C-8 的致密度较 HBC 有少量增加,向陶瓷中添加第二相物质可提高致密度<sup>[24]</sup>。HAL 表面碳质量分数继续增加,HBC/C 的致密度逐渐减小。HBC/C-2 的致密度下降至 88.62%。这是由于 HBC/C-2 中莫来石晶须周边的碳质量分数较高,抑制了复合材料的烧结,导致致密度下降<sup>[25]</sup>。

表 4 陶瓷/碳复合材料的密度和致密度

样品	密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	致密度/%
HBC	2.75	99.41
HBC/C-8	2.65	99.75
HBC/C-4	2.50	98.37
HBC/C-2	2.27	88.62

复合材料的力学性能如表 5 所示。由表 5 中可以看出,相较于 HBC,HBC/C 的弯曲强度随着 HAL 表面碳质量分数的增加逐渐降低。然而,HBC/C-8 的断裂韧性最高,相较于 HBC,断裂韧性提高了 12.93%。随着 HAL 表面碳质量分数的继续增加,断裂韧性逐渐下降。微裂纹的存在,降低了 HBC 的弯曲强度,但少量的微裂纹可以促进裂纹偏转,增强断裂韧性。微裂纹过长和过多会严重损害陶瓷的力学性能<sup>[26]</sup>。HBC/C-2 的致密度只有 88.62%,孔隙同样会损害陶瓷的力学性能<sup>[21]</sup>。Ryshkewitsch 将孔隙率与强度联系起来经验式为<sup>[27]</sup>:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\beta P) \quad (3)$$

式中: $\sigma_0$  为致密材料的理论强度; $P$  为气孔率; $\beta$  为与成分和结构有关的结构因子。

结果表明,材料的强度与孔隙度呈指数关系。

表 5 陶瓷/碳复合材料的弯曲强度和断裂韧性

样品	弯曲强度/MPa	断裂韧性/ $(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$
HBC	$132.47\pm 1.91$	$1.902\pm 0.059$
HBC/C-8	$94.56\pm 5.23$	$2.148\pm 0.006$
HBC/C-4	$62.05\pm 5.44$	$1.785\pm 0.047$
HBC/C-2	$22.43\pm 1.95$	$1.661\pm 0.096$

复合材料的电导率如表 6 所示。HBC 为绝缘体,HBC/C 的电导率随着碳质量分数的增加而增加。复合材料的电导率在金属 ( $10^5\ \text{S}/\text{m}$ ) 和绝缘体 ( $10^{-7}\ \text{S}/\text{m}$ ) 之间呈现半导体性质。碳在 HBC/C 中均匀分布,形成导电网络,极大提升电导率。HBC/C-8 的电导率仅为  $3.7\times 10^{-5}\ \text{S}/\text{m}$ 。然而,HBC/C-4 的电导率却达到了  $12.24\ \text{S}/\text{m}$ ,达到了渗滤阈值<sup>[28]</sup>,导致复合材料的电导率骤变。HBC/C-2 的电导率比 HBC/C-4 只有少量增加,达到了  $23.15\ \text{S}/\text{m}$ 。

表 6 陶瓷/碳复合材料的电导率

样品	HBC	HBC/C-8	HBC/C-4	HBC/C-2
电导率/ $(\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$	0	$3.7\times 10^{-5}$	12.24	23.15

## 4 结论

采用水热法制备埃洛石/碳(HAL/C),热压得到陶瓷/碳(HBC/C)复合材料。随着埃洛石和壳聚糖质量比的增加,HAL 表面的碳质量分数增加。热压中,HAL 表面碳进一步碳化,HAL 转变为莫来石。HAL/C 中的碳质量分数影响复合材料的力学和导电性能。随着 HAL 表面碳质量分数的增加,复合材

料内部的裂纹增加,导致弯曲强度下降。当复合材料的微裂纹较少时,可以促进裂纹偏转和裂纹桥接,改善陶瓷的断裂韧性。当  $m$ (埃洛石): $m$ (壳聚糖)为 8 时,复合材料的断裂韧性最高,比 HBC 高 12.93%,达到  $(2.130 \pm 0.012) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。HAL 表面的碳在热压中原位碳化形成导电网络,提升了复合材料的电导率。随着 HAL 表面碳质量分数的增加,复合材料的电导率逐渐增加, $m$ (埃洛石): $m$ (壳聚糖)为 2 时,电导率达到  $23.15 \text{ S/m}$ 。

### 参考文献

- [1] Wu X P, Liu C, Qi H J, *et al.* Synthesis and adsorption properties of halloysite/carbon nanocomposites and halloysite-derived carbon nanotubes[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 119: 284–293.
- [2] Jing O Y, Zheng Z, Yi Z, *et al.* High morphological stability and structural transition of halloysite (Hunan, China) in heat treatment [J]. *Applied Clay Science*, 2014, 101: 16–22.
- [3] Chen C Y, Lan G S, Tuan W H, *et al.* Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20: 2519–2525.
- [4] Karhu M, Lagerbom J, Solismaa S, *et al.* Mining tailings as raw materials for reaction-sintered aluminosilicate ceramics: Effect of mineralogical composition on microstructure and properties [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(4): 4840–4848.
- [5] Yu H, Chen Y J, Guo X D, *et al.* Study on mechanical properties of hot pressing sintered mullite-ZrO<sub>2</sub> composites with finite element method[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(7): 7509–7514.
- [6] Ondrej H, Jaroslav S, Pavol S. New approach for distribution of carbon nanotubes in alumina matrix[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34(7): 1845–1851.
- [7] Tatami J, Katashima T, Komeya K, *et al.* Electrically conductive CNT-dispersed silicon nitride ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(10): 2889–2893.
- [8] Tan Y, Luo H, Zhang H, *et al.* Graphene nanoplatelet reinforced boron carbide composites with high electrical and thermal conductivity [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(11): 2679–2687.
- [9] Zhang W, Ma Q S, Zeng K H, *et al.* Mechanical properties and thermal stability of carbon fiber cloth reinforced sol-derived mullite composites[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, 8(2): 218–227.
- [10] Lin J, Yang Y H, Zhang H A, *et al.* Effects of CNTs content on the microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered TiB<sub>2</sub>-SiC ceramics [J]. *Ceramics International*, 2016, 43(1): 1284–1289.
- [11] 吴雪平, 赵军帅, 饶续, 等. 蒙脱石/炭对碳纤维/环氧树脂复合材料性能的影响[J]. *新型炭材料*, 2019, 34(1): 51–59.
- [12] Wu X P, Zhao J S, Rao X, *et al.* Carbon fiber epoxy-matrix composites with hydrothermal-carbon-coated halloysite nanotube filler exhibiting enhanced strength and thermal conductivity [J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(7): 2687–2703.
- [13] 刘亚茹. 加热对伊朗粘土碳热还原反应的影响[J]. *耐火与石灰*, 2003, 28(5): 51–53.
- [14] 葛亚玲. 壳聚糖接枝共聚絮凝剂的制备及其絮凝性能[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- [15] Wang Z, Qu Q, Wu Z J, *et al.* Effect of oxidation at 1100 degrees C on the strength of ZrB<sub>2</sub>-SiC-graphite ceramics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(24): 6871–6875.
- [16] Inage K, Akatsuka K, Iwasaki K, *et al.* Effect of crystallinity and microstructure on mechanical properties of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass toughened by precipitation of hexagonal CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> crystals [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2020, 534: 119948.
- [17] Zhang Y, Wu Y J, Yang X K, *et al.* High-strength thermal insulating mullite nanofibrous porous ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(5): 2090–2096.
- [18] Zhang X, Han X Y, Zhang Y D, *et al.* Effect of holding time and pressure on the densification, microstructure and mechanical properties of hot pressed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CA6-ZrO<sub>2</sub>/Ni multi-phase composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 850: 156783.
- [19] Erkalfa H, Misirh Z, Baykara T. Effect of additives on the densification and microstructural development of low-grade alumina powders [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1996, 62(1–3): 108–115.
- [20] Chen W, Miyamoto Y, Matsumoto T, *et al.* Preparation of AlN ceramic bonded carbon by gelcasting and spark plasma sintering [J]. *Carbon*, 2010, 48(12): 3399–3404.
- [21] Pereira F S, Silva Agostini D L, Job A E, *et al.* Thermal studies of chitin-chitosan derivatives[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2013, 114(1): 321–327.
- [22] Kornilova A V, Gorbachevskii M V, Kuralbayeva G A, *et al.* Plasmonic properties of halloysite nanotubes with immobilized silver nanoparticles for applications in surface-enhanced Raman scattering [J]. *Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science*, 2019, 216(14): 1800886.
- [23] 关芳兰, 夏鹤, 周一帆. 石墨烯/泡孔氧化铝/环氧树脂复合材料导热性能[J]. *新型炭材料*, 2019, 34(6): 587–592.
- [24] Farahbakhsh I, Ahmadi Z, Asl M S. Densification, microstructure and mechanical properties of hot pressed ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramic doped with nano-sized carbon black [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(11): 8411–8417.
- [25] Yasar Z A, Haber R A. Effect of Carbon Addition and mixture method on the microstructure and mechanical properties of silicon carbide [J]. *Materials*, 2020, 13(17): 3768.
- [26] Tian X H, Yan K C, Liu H, *et al.* Effect of Co on thermal and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based ceramic tool material [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(15): 19435–19441.
- [27] Yang H L, Li Y, Li Q G, *et al.* Preparation and properties of porous silicon nitride ceramics with polymethyl methacrylate as pore-forming agent [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 17122–17129.
- [28] Gong H Y, Zhang Y G, Che H W. Influence of carbon black on properties of PZT-cement piezoelectric composites [J]. *Journal of Composite Materials*, 2010, 44(23): 2747–2757. ■