

# Al-Pb 体系研究进展

胡劲<sup>1</sup>, 孙勇<sup>2</sup>, 姜东慧<sup>1</sup>, 沈黎<sup>2</sup>, 刘建良<sup>1</sup>, 施安<sup>1</sup>, 李雄<sup>1</sup>

(1. 昆明贵金属研究所, 云南昆明 650221; 2. 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南昆明 650093)

**摘要:** 由于非溶混铝铅体系的特殊性, 在相图测定、界面张力测定以及凝固行为研究等基础研究领域有着独特的地位. 又由于铝、铅两组元在物理化学性能上有较强的互补性, 其“合金”材料的制备和应用引人注目. 本文对近年来 Al-Pb 体系在基础研究领域、制备方法、工业应用作以综述.

**关键词:** Al-Pb 体系; 制备; 合金

**中图分类号:** TF821; TF812 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2003)01-0023-05

## Development of Al-Pb System Research

HU Jin<sup>1</sup>, SUN Yong<sup>2</sup>, JIANG Dong-hui<sup>1</sup>, SHEN Li<sup>2</sup>, LIU Jiang-liang<sup>1</sup>, SHI An<sup>1</sup>, LI Xiong<sup>1</sup>

(1. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650221, China;

2. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Because of the speciality of immiscible Al-Pb system, there is a particular state in phase program, surface tension, solidification. And owing to the complementarity in physical and chemical properties of the aluminium and lead, the preparation of alloy and application are spectacular. This is a review about the study of basic theories, preparing methods, industrial application of Al-Pb system in recent years.

**Key words:** Al-Pb system; preparation; alloy

## 0 引言

从相图<sup>[1]</sup>中可知, 铝铅系为典型的二元偏晶体系. 在 658.5℃ 以上, 存在着宽广的溶解度间隙, 而且富铅相与富铝相比重相差悬殊, 在液相区二者即产生分离—重力偏析. 在固态下, 两元素的固溶度都是微乎其微, 所以固态下难有真正意义的合金, 从微观组织结构上来看, 都为纯铅相和纯铝相的混合物. 但由于 Al、Pb 二组元在物理、化学性能上具有较大的互补性, 两者的有效结合所形成的材料是集结构材料与功能材料于一体的新型材料, 具有广阔的应用前景. 所以各国科研工作者都致力于其理论和实际应用研究.

## 1 基础理论研究

对 Al-Pb 体系最早的研究是测定其二元系相图开始的. 但由于铅的熔点低, 具有挥发性, 这不仅给实验造成了较大的误差, 所得数据较为分散. 而且有毒的铅蒸汽对实验人员也造成了严重危害. 各国的科研工作者采用各种方法改进测试工艺, 控制铅的蒸发, 获得了较为精确的数据. 其中德国研究者 Sun-Keun-Tu 等人<sup>[2]</sup>利用等压法测定了液相 Al-Pb 系溶解度间隙范围, 并利用高温混合量热器法, 测定了 1125℃ 下, 液相富铝相和富铅相的混合焓, 再与相关文献中的实验数据相结合, 推导出 Al-Pb 系的最优化热动力学方程. 并利用文献及所测得数据, 描绘出较为精确得 Al-Pb 系相图.

由于偏晶合金体系中共存液相之间的界面张力对微观结构影响较大, 所以科研工作者对 Al-Pb 系中富铝相和富铅相之间的界面张力进行了测量. 最近德国的 Merkwitz<sup>[3]</sup>等人利用特殊装置精确地测定了 Al

收稿日期: 2002-05-10.

第一作者简介: 胡劲(1970.4~), 男, 高级工程师; 主要研究方向: 机械合金化理论、工艺及无机非金属粉末研究和生产.

- Pb 系中分离液相的界面张力,并拟合了线性方程。

另外,Al-Pb 系在固态下极小的固溶度这一特点为研究形核凝固行为的科研人员所青睐<sup>[4]</sup>,这是因为镶嵌于铝基上的铅颗粒的凝固热力学不会因为溶质效应而显著变化.人们通过诸如旋淬、快凝等方法可获得尺寸 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ ,甚至 $5 \sim 100 \text{nm}$ 的铅颗粒,均匀弥散于铝基上,这些小尺寸的铅颗粒保证了凝固行为是由形核控制的,并能消除杂质元素所引起的杂质效应.从而排除别的干扰,使形核凝固的条件趋向理想化.这个领域的研究不仅有助于对形核凝固理论的完善,而且有助于对 Al-Pb 系认识的深入.

中科院沈阳金属研究所的卢柯博士领导的研究小组<sup>[5]</sup>,采用叠层轧制技术制备了具有夹层结构的纳米多层膜样品.在熔化研究中发现,纳米铅薄膜的熔化温度相对于平衡熔点提高了6度,且过热相对稳定.纳米铅薄膜在铝约束条件下的稳定过热说明了低能界面对已熔化部分的推进过程有显著的抑制作用.这一发现打破了传统理论对过热现象的认识,对理解低维材料的熔化及过热机制具有理论价值,也为提高纳米材料的热稳定性开辟了新的途径,也必将对纳米薄膜材料在各领域的应用及性能优化产生重要的推动作用.

## 2 Al-Pb 系“合金”的制备方法

鉴于 Al-Pb 系物理冶金上的特点,要想获得优良的 Al-Pb 系材料,关键在于克服制备过程中的重力偏析,控制各相的组织形态. Al-Pb 系材料的研究报道最早见于 1969 年美国的 SAE 会议文献以及同年 A. D. Michical 等人发明专利.鉴于当时的材料加工工艺, A. D. Michical 等人的发明—即垂直连铸工艺只是对传统的熔铸法的改进,该工艺使熔体在冷凝过程中自由降落,以避免铝的偏析.

以上两种工艺所获得的材料中铅相尺寸较大,工艺控制困难,其根本原因还是铅的偏聚,由于偏析现象的主要原因是地球重力所引起的熔体中的斯托克斯流(Stokes)<sup>[6]</sup>.研究者们对 Al-Pb 系在微重力状态下的制备进行了研究.德国的 L. Ratbe<sup>[7]</sup>以及日本的 H. Fujii<sup>[8]</sup>等人利用航天器在微重力状态下制备了 Al-Pb 系和 Al-Pb-Bi 系“合金”材料,他们发现虽然在微重力状态下,斯托克斯(stokes)流可以消除,也能消除 Marangoni 力的影响,可获得较为均匀分布的结构,但材料中铅相尺寸依然较大.这是因为 Al-Pb 系的界面相容性较差,且由于熔体局部浓度差产生的表面张力引起了对流.与固体表面上的液滴润湿性有关的毛细效应对偏聚也会产生不利的影 响,这些都直接影响到了最终材料的组织结构.哈尔滨工业大学的赵九洲等人<sup>[9]</sup>利用电磁场模拟失重条件,并利用 Al 和 Pb 不同的电导率,在相同磁场条件下,所受电磁力不同这一特性,通过调整不同的磁场条件,以此来减轻或消除重力偏析.获得了铅相均匀分布的材料,但从金相照片来看,铅颗粒依然较大.

人们认识到要想制备理想结构的 Al-Pb 系“合金”,必须解决熔体在流体力学、热力学和物理化学中相关的课题.在制备工艺上,也意识到在溶解和冷凝过程中应施加强烈的搅动,消除浓度梯度,细化形核液滴的尺寸,改善接触界面性能,提高冷却速度限制颗粒长大等.从而发展起来了超声波搅拌、电磁搅拌、悬浮搅拌、快速凝固、搅拌-速冷铸造<sup>[10]</sup>等工艺.

尤其是快速凝固法可将铅铝加热至 $1839 \text{K}$ 以上获得单相液体,以大于 $1000 \text{K/S}$ 的冷却速度冷却,快速通过双液区,抑制晶粒长大,防止重力偏析,可获得均匀分布的组织.但此法要求温度高,铅易挥发,成分难以精确控制;较高的冷却速度亦较难达到.在通过双液区时仍难以避免重力偏析,有时仍会出现富铝和富铅分离的区域.在此工艺上,借助粉末冶金技术,利用旋淬或雾化法,制备出 Al-Pb 系“合金”粉末<sup>[11]</sup>.在粉末中发现铅或铝能以双峰分布的形式均匀弥散分布于基体中,尺寸为 $5 \sim 10 \text{nm}$ 和 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 的铅颗粒均匀的镶嵌于铝基上,与普通冷铸法获得的 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 和 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 的铅颗粒相比,其尺寸下降了近 100 倍.进一步微观结构观察及测试,发现铅颗粒与铝基有着明确的晶体学关系,而且界面张力与文献数据相比有所下降.这证明了快凝法可有效地改善 Al-Pb 界面的相容性.若将粉末再进行压制、烧结,可能会获得具有较理想结构的块体材料.这一方法得到各国研究者的重视,文献中多有报导.

利用机械合金化制备 Al-Pb“合金”<sup>[12,13]</sup>,不仅可消除重力偏析,还不必考虑铅的挥发,而且所获得的材料的组织细密,组元颗粒平均尺寸为 $0.5 \mu\text{m}$ ,铝基中有 $10 \text{nm}$ 的铅颗粒存在,并有着确定的晶体学关系.

铝粉和铅粉在高速球磨中发生强烈的塑性变形、冷焊成具有层状结构的复合粉末,又因进一步的加工硬化而碎裂,露出的新鲜原子表面具有较大活性,促进焊接,如此反复使组织结构不断细化,从而达到较小尺度上的混合。

对于采用快速凝固法及机械合金化方法制备的 Al-Pb 系“合金”粉末,还面临一个后续烧结加工的问题。铝和铅由于互溶度小且属活性金属,粉末表面多覆盖一层致密的氧化膜,对烧结造成较大的困难。解决方法有三种:一是采用机械,如动态压制法,使粉末表面在瞬时超高压下,局部温度急剧上升,消除氧化膜,从而使表面熔化焊接;二是添加少量元素,使氧化膜改性,并转变成金属原子易于扩散的新相或化合物,这种方法关键在于对添加元素的选择;三是使用烧结促进剂,在保护气氛下进行液相烧结。

在 Al-Pb 系粉末烧结过程中,添加元素必须满足四个条件:① 添加元素的氧化物标准生成自由能  $\Delta G$  应小于铝和铅的  $\Delta G$ ;② 添加元素对铝和铅都应具有一定的固溶度;③ 可改善 Al-Pb 界面的相容性;④ 在保护气氛下易于形成蒸气—蒸气压低。目前使用较多的是 Mg, Mg 气化可还原铝粉表面的  $Al_2O_3$ , 有利于铝粉的粘接,而且 Mg 在 Al 和 Pb 中均有部分溶解和固溶,可有效地改善 Al、Pb 界面的湿润性。耿浩然<sup>[14]</sup>等人发现钾盐溶剂加入后可使 Al-Pb 表面张力下降。

### 3 Al-Pb 系“合金”的工业应用前景

Al-Pb 最初开发研究的方向是针对汽车工业中承受中等载荷的汽车发动机轴瓦材料。人们一直在努力寻找新型的具有较好耐磨性能、低的摩擦系数,更经济的耐磨材料。多年研究表明,较软的相分散于较硬的基体上所形成的材料,有着自润滑性,通常耐磨性较好。如 Al-Sn 体系即是一例,但由于 Sn 较为昂贵,人们考虑用较便宜的 Pb 代替 Sn,且 Pb 比 Sn 更容易形成润滑膜。

美国 Gould 公司<sup>[15]</sup>(后更名为 Imperial Clevite 公司)于 1965~1973 年进行开发,1975 年在 Cleveland 建立生产线,并于 1978 年批量生产牌号为 Clevite66 铝铅轴瓦材料。1979 年日本 NDC 公司引进该技术,生产了牌号为 F66 的铝铅轴瓦材料。到 1988 年,日本生产的铝铅轴瓦年产量已达到 4 000 万片。

作为轴瓦材料,必须关注 Al-Pb 系“合金”的力学性能,如抗拉强度、屈服强度、硬度、延伸率及摩擦系数等等(表 1)<sup>[16]</sup>。从表中可以看出,Pb 含量对 Al-Pb 系合金的力学性能影响是显著的。随着 Pb 含量的增加 Al-Pb 系的抗拉强度、屈服强度及硬度均减小,而延伸率增加,当 Pb 含量低时,断裂是受微孔形核、长大、扩展机制控制的韧性断裂,当 Pb 含量增大时,Pb 相形貌为大颗粒,断裂是由大块 Pb 粒的大范围破裂引起的。Mohan 等研究了 Pb 含量对耐磨性的影响,发现当 Pb > 8wt% 时,随着 Pb 相的增加,磨损时会形成一层很均匀的 Pb 薄膜,起到固体润滑剂的作用,从而改善磨损性能,但当 Pb > 20 wt% 时,材料硬度显著降低,磨损时会加剧犁沟现象,从而磨损加剧。另一个突出优点是,随 Pb 相含量增加,延伸率均是上升趋势,这也表明塑性随软相的增加而提高,无须进行特殊的热处理。尤其是 Pb 的加入,可大大改善合金与轴颈的相容性和顺应性,抗咬合能力优于其它轴瓦材料。

表 1 铝、铅及其合金力学性能

| 成分<br>/wt. % | 抗拉强度<br>/MPa | $\sigma_{0.2}$ (拉)<br>/MPa | $\sigma_{0.2}$ (压)<br>/MPa | 硬度<br>/BHN | 延伸率<br>/% | 摩擦系数  | 咬合负载<br>/kg | 磨损速率<br>/ $10^{-11}m^3 \cdot m^{-1}$ |
|--------------|--------------|----------------------------|----------------------------|------------|-----------|-------|-------------|--------------------------------------|
| Al(99.5%)    | 118.6        | 70.2                       | 97.8                       | 34         | 17.6      | —     | —           | —                                    |
| Pb(99.9%)    | 16.6         | 11.3                       | —                          | 4HV        | 43.6      | —     | —           | —                                    |
| Al-5Pb       | 110.8        | 55.4                       | 96.0                       | 29.6       | 21.6      | —     | —           | —                                    |
| Al-10Pb      | 106.6        | 50.3                       | 76.7                       | 23.7       | 23.7      | —     | —           | —                                    |
| Al-15Pb      | 94.7         | 42.2                       | 67.0                       | 21.6       | 25.8      | 0.049 | 45          | 0.69                                 |
| Al-25Pb      | 81.2         | 34.4                       | 57.0                       | 16.0       | 28.6      | 0.046 | 45          | 0.5                                  |
| Al-35Pb      | 69.2         | 27.7                       | 44.0                       | 14.0       | 31.4      | —     | —           | —                                    |
| Al-40Pb      | 62.0         | —                          | —                          | 13.0       | 32.0      | 0.055 | 30          | 0.45                                 |
| Al-45Pb      | 57.5         | 26.2                       | 39.3                       | 12.4       | 32.0      | —     | —           | —                                    |
| Al-50Pb      | 52.7         | 24.0                       | 36.7                       | 11.1       | 32.7      | 0.063 | 25          | 0.48                                 |

在对 Al-Pb 系力学性能的研究中还发现,不同工艺制备的 Al-Pb 系合金中,Pb 相的分布及形貌是大不相同的,前面已充分阐述,这里不再细述.Pb 相的分布及形貌对材料力学性能的影响是极其显著的.一般而言,对相同配比 Pb 分布越均匀,颗粒越细小的,其力学性能、耐磨性能越优越.

目前,国内外对 Al-Pb 系轴瓦材料的生产及研究有以下几方面的发展趋势:

(1) 通过加入第三组元获得软基体,提高强度;

(2) 采用特殊工艺,获得基体的超细晶核,从而提高基体的强度及硬度;

(3) 优化工艺,提高产品率,降低生产成本,以达到改善规模生产,并对材料的显微结构进行设计和控制,提高产品性能.

Al-Pb 系合金的另一个应用方向是在电化学领域.1986年,国际铝锌研究机构(ILZRO)<sup>[17]</sup>出资赞助研究 RS 法制备 Pb-4wt% Al 合金的抗蠕变性能、电性能及电化学性能,并研究了 RS 加工工艺对 Pb-4wt% 合金微观结构及性能的影响.研究表明,利用 RS 加工工艺,可获得 Al 在 Pb 基上均匀分布的材料.在蠕变试验中,Pb-4wt% Al 表现出优越的抗蠕变性能,在载荷 8.6 MPa 下,Pb-4wt% Al 的蠕变速率比纯铝小 10 倍,在 10.3 MPa 下,Pb-4wt% Al 在 36 h 后只伸长 1.4%;而在 13.8 MPa 下,Pb-4wt% Al 在 100 h 后只延伸了 1.7%,而纯铝 99.74%,在 6.9 MPa 下即很快蠕变.在加速电化学腐蚀实验中,与 Pb-0.09Ca-0.3Sn 相比,Pb-4wt% Al 腐蚀较快,与 Pb-4.5Sb 相比,腐蚀速率相同.研究人员发现,Pb-0.09Ca-0.3Sn 是沿晶界腐蚀,并深深渗透至材料内部;Pb-4.5Sb 大量为表面腐蚀,更均匀;Pb-4wt% Al 则为一种中间机制的腐蚀行为,表面腐蚀到了一定程度后,开始伴随点蚀机制.失重试验表明,Pb-4wt% Al 和 Pb-4.5Sb 合金类似,有着稳定的腐蚀速率.

和纯铝相比,Pb-4wt% Al 有着较好的电阻性能,Pb-4wt% Al 理论计算电导率为  $17\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ,实测为  $19.5\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ,而 Pb-0.09Ca-0.3Sn 电导率为  $23.8\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ,Pb-4.5Sb 电导率为  $24.6\mu\Omega\cdot\text{cm}$ .

从以上结果,ILZRO 的主席 Terlxome. F. Cole 认为,Al-Pb 系作为铅蓄电池的极栅材料是极有希望的.

澳大利亚 S. zhong<sup>[18]</sup>等人研究了利用 MA 法制备的 Pb-4wt% Al 材料的微观结构及性能,指出利用 MA 法可使 Al 更均匀地弥散于 Pb 基体.使得在电化学腐蚀实验中表现出更加均一的表面腐蚀而没有点蚀的发生,并可使 Pb-4wt% Al 的电导性能相对于 RS 制备的 Pb-4wt% Al 提高了 25%,并表现出特殊的钝化行为.但是,Pb-4wt% Al 的钝化膜形成机制,以及腐蚀行为尚不清楚.

作为一种电池极栅的候选材料,Pb-4wt% Al 密度可比纯铝降低 113%,可提高极板导电率,提高极板强度,提高电池的比能量.但实验研究离实际应用尚有很大距离,还有许多研究工作需要开展.

## 4 结论

综上所述,采用传统工艺难以制备的非溶混 Al-Pb 系,可采用特殊的工艺获得结构均一,性能独特的材料.其微观组织、性能特性随其成分及加工工艺的变化而趋于多样化.Al-Pb 系作为一种轴承材料,已加以广泛应用,今后随着其电子学、电化学特性研究的进一步开拓,功能将进一步扩大.尤其是利用 MA 工艺的简单、高效性,可使 Al-Pb 系合金具有大规模生产的潜在工业价值.

## 参考文献:

- [1] 虞觉奇,易文质,陈邦迪,陈宏鉴.二元合金状态图集[M].上海:上海科学技术出版社,1987.119.
- [2] Sun-Keun.Yu, Ferdinand Sommer and Bruno Predel. Isopestic Measurements and Assessment of the Al-Pb system[J]. Z. Metallkd, 1996,87(7): 574~580.
- [3] Markus Merkwitz and Walter Hoyer. Liquid-Liquid Interface Tension in the Demixing Metal Systems Al-Pb and Al-In[J]. Z. Metallkd, 1999,90(5): 363~367.
- [4] K.I. Moore, D.L. Zhang and B. Cantor, Solidification of Pb Particls Embedded in Al, Acta metall, mater, 1990, 38(7): 1327~1242.
- [5] 光明日报(A3版),2000-8-30.

- [6] 左邻. Al-Pb系非混合合金的研制现状与展望[J]. 材料工程, 1995(1): 14~16.
- [7] L. Ratke. Coarsening of liquid Al-Pb dispersions under reduced gravity conditions[J]. Materials Science and Engineering, 1995, (A203): 399~407.
- [8] H. Fujii, T. Kimura, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano. Fabrication of Uniform Al-Pb-Bi monotectic alloys under microgravity utilizing Space Shuttle: Microstructure and Superconducting Properties[J]. Journal of Materials Science, 1995, (30): 3429~3434.
- [9] 赵九洲, 陈玉勇, 张景辉, 贾均. 用电磁场减轻 Al-Pb 合金比重偏析[J]. 金属科学与工艺, 1990, 9(2): 77~82.
- [10] H. - G Brokmeier. Experimental Texture of Al-Pb, Al-Cu and Fe-Cu Metal-metal composites[J]. Materials science and Engineering, 1991, (A175): 131~139.
- [11] Yong Chan Suh and Zin Hyoung Lee. Nucleation of Liquid Pb-Phase in Hypermonotectic Al-Pb Melt and the Segregation of Pb-Droplets in Melt-Spun Ribbon[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995, 33(8): 1231~1237.
- [12] M. Zhu, X. Z. Che and Z. X. Li. Mechanical Alloying of Immiscible Pb-Al Binary System by High Energy Ball Milling[J]. Journal of Materials Science, 1998, (33): 5873~5881.
- [13] M. Zhu, B. L. Li, Y. Gao, L. Li, K. C. Luo, H. X. Sui and Z. X. Li. Microstructure Characteristics of Nanophase Composite Synthesized by Mechanic Alloying of immiscible Pb-Al and Fe-Cu Systems[J]. Scripta Materialia, 36(4): 447~453.
- [14] 耿浩然, 马家骥. 钾盐熔剂对 Al-Pb-Cu 合金的作用[J]. 山东工业大学学报, 1991, 26(3): 63~70.
- [15] 李永伟等. Al-Pb 轴瓦合金的应用及研究进展[J]. 材料导报, 1999, 3(2): 4~7.
- [16] 徐永富等. Al-Pb 系耐磨合金的制造技术、组织结构及力学性能[J]. 材料科学与工程, 1999, 17(2): 71~75.
- [17] Jerome F. Cole, Frank E. Goodwin, The Development and Potential Application of Pb-Al Alloy[J]. JOM 1990, (6): 41~43.
- [18] S. Zhong, J. Wang, et al.. Characterisation of a Novel Lead-Aluminium alloy, Proceeding of the 2nd International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems[M]. Montreal, Canada, 1997, 178~184.

(上接第 22 页)

- [9] Pena M A, Fierro J L G. Chemical structures and performance of perovskite oxides[J]. Chem. Rev, 2001, 101(7): 1981~2017.
- [10] Cherry M, Islam M S, Catlow C R A. Oxygen ion migration in perovskite-type oxides[J]. J. Solid State Chem, 1995, 118(1), 125.
- [11] Parravano G. Catalytic activity of Lanthanum and Strontium manganite[J]. J. Am. Chem. Soc, 1953, 75(2), 1497.
- [12] Libby W F. Promising catalyst for auto exhaust[J]. Science, 1971, 171(3970), 499.
- [13] Pedersen L A, Libby W F. Unseparated rare earth cobalt oxides as auto exhaust catalysts[J]. Science, 1972, 176(4041), 1355.
- [14] Nakamura T, Misono M, et al. Catalytic properties of perovskite-type mixed oxides,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [J]. Bull. Chem. Soc. JPN, 1982, 55(2), 394~399.
- [15] Nitadori T, Misono M. Catalytic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{FeO}_3$  ( $\text{A}' = \text{Sr}, \text{Ce}$ ) and Lanthanum cerium cobalt oxide ( $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ ) [J]. J. Catal, 1985, 93(2), 459.
- [16] Kremenic G, Nieto J M L, Tascon J M D, et al. Chemisorption and catalysis on lanthum metal oxides ( $\text{LaMO}_3$ ) [J]. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1985, 81(4), 939.
- [17] Gunasekaran N, Rajadurai S, et al. Catalytic decomposition of nitrous oxide over perovskite type solid oxide solutions and supported noble metal catalysts[J]. J. Catal. Lett, 1995, 35(3,4), 373.
- [18] 马文会. 固体氧化物燃料电池复合掺杂阴极材料的研究:[博士学位论文][J]. 昆明: 昆明理工大学, 2001.