

磷酸盐连接 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的界面形貌和连接机理

李 超, 张 雷, 周科朝, 李志友, 陈 孜

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 针对铝电解用金属陶瓷惰性阳极材料与金属导杆的电连接困难问题, 以 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 为胶粘剂, CuO 为固化剂, NiFe_2O_4 陶瓷粉和 Cu-Ag 合金粉为填充料, 连接 NiFe_2O_4 基金属陶瓷。通过分析 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 与 CuO 的反应过程, 观察磷酸盐连接 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的界面形貌, 探索其高温连接机理。结果表明: $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 与 CuO 反应后生成的 Cu-P-O 化合物是主要连接物相; Cu-P-O 化合物随温度的变化逐步发生一系列物相变化, 并在 960~1 000 °C 下逐步分解为 CuO 和 P_2O_5 ; 在不同热处理温度下, 磷酸盐与 NiFe_2O_4 基金属陶瓷连接界面始终保持紧密结合状态; 低温下连接层与金属陶瓷润湿性良好并依靠吸附作用相互连接, 高温下连接层与金属陶瓷依靠互扩散作用相互连接。

关键词: 金属陶瓷; 磷酸二氢铝; 铁酸镍; 界面形貌; 连接机理

中图分类号: TG496

文献标志码: A

Interface microstructure and bonding mechanism of phosphate bonding NiFe_2O_4 cermet

LI Chao, ZHANG Lei, ZHOU Ke-chao, LI Zhi-you, CHEN Zi

(State Key Laboratory of Power Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The electrical bonding of inert anode cermet with metal was hard to solve. A phosphate bonding technology of NiFe_2O_4 cermet was explored using $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ as adhesive, CuO as curing agent, NiFe_2O_4 ceramic powder and Cu-Ag alloy powder as filler. The reaction process of $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ and CuO was analyzed. The microstructures of bonding interface were investigated. The bonding mechanism was studied. The results show that the main bonding phase are Cu-P-O compounds, the reaction product of $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ and CuO at different temperatures. The Cu-P-O compounds reveal different crystal structures at different temperatures, and decompose into CuO and P_2O_5 at temperature range of 960–1 000 °C. The phosphate and NiFe_2O_4 cermet bonding interface remains closely connected state at different heat-treated temperatures. At low temperature, the wetting property is good between cermet and phosphate bonding phase. And the cermet and bonding layer rely on the adsorption capacity to connect each other. At high temperature, the cermet and bonding layer rely on the diffusion to connect each other.

Key words: cermet; $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$; NiFe_2O_4 ; interface microstructure; bonding mechanism

NiFe_2O_4 基金属陶瓷是目前具有较好应用前景的铝电解用惰性阳极材料, 具有优良的耐电解质熔盐腐蚀性、导电性和力学性能^[1-3]。而实现 NiFe_2O_4 基金属陶瓷与金属的高温导电可靠连接是实现 NiFe_2O_4 基金属陶瓷惰性阳极工程应用的关键问题之一^[4-5]。可靠的

惰性阳极导电连接机构需要满足以下要求^[6]: 1) 优良的导电性能; 2) 高的连接强度; 3) 较好的密封性能; 4) 优异的抗电解质气氛腐蚀性能; 5) 在长时间工作时具有较高的稳定性。

国内外许多研究者对 NiFe_2O_4 基金属陶瓷与金属

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2008AA030501); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2005CB623703); 国家自然科学基金创新团队项目(50721003)

收稿日期: 2010-06-10; 修订日期: 2010-10-22

通信作者: 张 雷, 助理研究员, 博士; 电话: 0731-88836264; E-mail: zhanglei@mail.csu.edu.cn

导电连杆的连接问题开展了一定的研究。WEYAND 等^[7]采用钎焊和弹簧压紧机构对 NiFe_2O_4 基金属陶瓷和导杆进行连接, 该方法先将导杆与阳极基体采用钎焊连接, 再采用弹簧机构对连接部分进行加固, 从而获得相对较为稳定的连接, 但由于钎焊层较薄, 接头始终受压应力作用容易产生应力集中。刘业翔等^[8]采用机械连接方式解决惰性阳极与金属导杆的高温连接问题, 但由于在连接过程中使用贵金属铂, 使连接成本大幅度升高, 不适合大型电极的使用。张雷等^[1]采用扩散焊接的方式对惰性阳极进行连接, 由于连接过程在高温高压下完成, 连接成品率低。

无机胶粘剂具有优良的耐高温性能, 通过与固化剂反应生成一些具有高温连接性能的无机盐, 使用温度可达 $1\ 500\sim 1\ 800\text{ }^\circ\text{C}$ 。王超和刘文彬^[9]为满足某些航空航天器件的连接要求, 采用 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 为主成分, 以 ZnO 和 MgO 为固化剂, 以 ZrO_2 和 SiO_2 等为填料, 制备了一种可以在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 固化且耐 $1\ 500\text{ }^\circ\text{C}$ 高温的胶黏剂, 最大剪切强度可达 2.8 MPa 。田永奎等^[10]在氧化铜-磷酸无机胶中适当加入导电填料, 大幅度改善连接结构的导电性能, 经 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 高温烧结后仍具有较好的连结强度和密封性能, 为解决具有高导电性能要求的陶瓷材料应用的连接问题提供了可行途径。

目前, 国内外尚无关于磷酸盐无机胶黏剂连接 NiFe_2O_4 基金属陶瓷和金属导电连杆方面的研究报道。为此, 本文作者以 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 为粘接剂, 以 CuO 为固化剂, 连接 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}$ 金属陶瓷。通过引入新型填充料, 提高连接层的导电性与高温连接性能, 分析连接层的物相组成及物相演变规律, 观察连接界面进行显微形貌, 初步探索磷酸盐与 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的连接机理。

1 实验

1.1 实验原料

实验以 NiFe_2O_4 基金属陶瓷($\text{NiFe}_2\text{O}_4/10\text{NiO}-17\text{Cu}$) 为粘接对象, 采用的胶黏剂为 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 溶液(质量分数 $\geq 60\%$); 填充料为 Cu-Ag 合金粉和 NiFe_2O_4 陶瓷粉按质量比 $1:1$ 配制的混合粉末; 固化剂为粒径小于 $44\text{ }\mu\text{m}$ 的 CuO 粉末。

1.2 实验流程

CuO 与 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 的反应: 将 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 和固化剂 CuO 按比例均匀混合, 涂布于 Al_2O_3 陶瓷片上; NiFe_2O_4 基金属陶瓷的连接: 将 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 、填充料和

固化剂 CuO 按比例混合均匀, 涂布于金属陶瓷表面进行连接。

样品在干燥箱中进行低温固化处理, 固化过程分为 3 个阶段: 室温下放置 $2\sim 3\text{ h}$ $\rightarrow 60\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 $4\sim 6\text{ h}$ $\rightarrow 120\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 12 h ; 对固化处理后样品在空气井式炉中进行高温热处理, 热处理温度分别为 300 、 600 、 800 、 960 和 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$, 保温时间为 2 h 。

采用 SDT-Q600 热分析仪测定材料 $20\sim 1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的 DSC 和 TG 曲线, 升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试气氛为空气; 采用 Rigaku D-Max/2550VB⁺型 X 射线衍射仪分析连接层的物相组成; 采用 JSM-6490Lv Quanta200 扫描镜观察连接界面显微形貌。

2 结果与讨论

2.1 CuO 与 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 的反应过程分析

图 1 所示为 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3\text{-CuO}$ 经 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 固化后的显微形貌。图 2 所示为 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3\text{-CuO}$ 固化后的能谱分析图。由图 1(a)可见, 试样断口中存在大量星芒状物质。由图 1(b)可见, 试样经磨平抛光后发现 2 种物相,

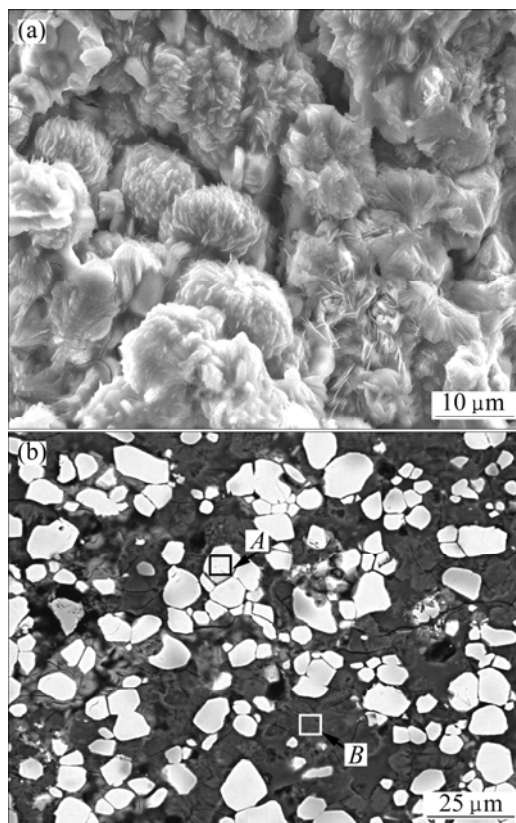


图 1 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3\text{-CuO}$ 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 固化后的 SEM 像

Fig.1 SEM images of aluminum phosphate-copper oxide adhesive after curing: (a) Fractograph; (b) Polishing surface

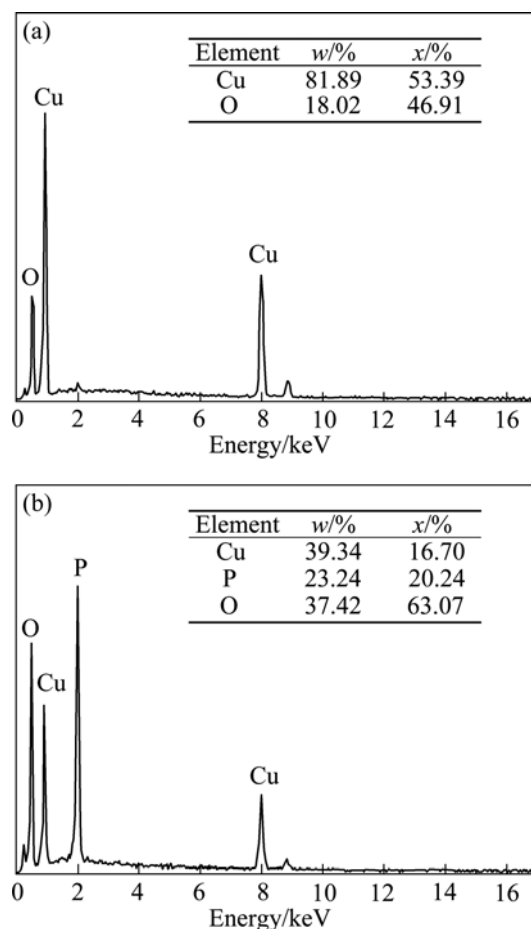


图2 磷酸铝-氧化铜粘接剂固化后的能谱分析

Fig.2 EDX analysis of aluminum phosphate-copper oxide adhesive after curing: (a) EDX of part A in Fig.1(b); (b) EDX of part B in Fig.1(b)

经能谱分析确定(见图2),物相A为CuO,物相B为Cu-P-O化合物。通过文献[11-12]的研究表明,CuO与 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 在120℃固化反应的主要产物为 $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,固化反应式如下:



由图1(b)可知,未反应完的CuO在粘接层中是独立分布的物相,作为 $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 生长的基础,形成呈星芒状的集合体。 $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 物相以晶态存在,在粘接层内部形成一个呈星芒状彼此穿插连续分布的结构,主要通过离子键和氢键把 Cu^{2+} 和 H_2O 分子等结合在一起,将填充料颗粒团结起来,具有一定的硬度和强度。

图3所示为 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -CuO反应的DTA/DSC图。从图3中可以看出,在热重曲线上498℃前有4.207%的质量损失区域,在946~1091℃温度范围内材料存

在6.242%的质量损失区域;在差热曲线上,材料在升温过程中逐步吸热,而在960℃和1052℃分别存在一个明显的吸热峰。两段热质量损失区域表明, $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -CuO的反应产物在升温过程中存在两个阶段的物质释放过程;在498~946℃阶段的吸热现象表明,Cu磷酸盐在此阶段发生一系列吸热化学反应。

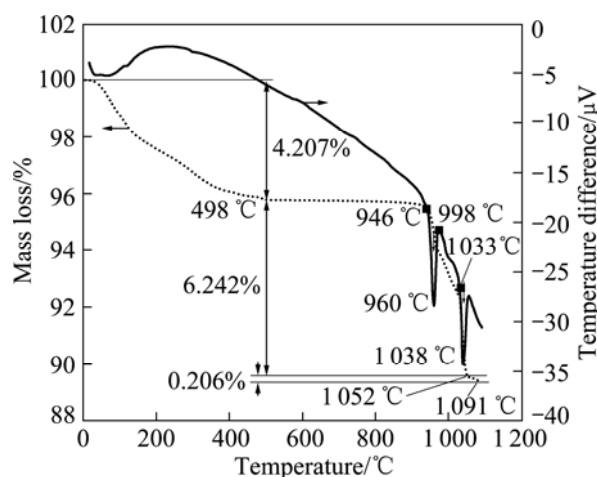
图3 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -CuO反应的DTA/DSC图

Fig.3 DTA/DSC spectra of aluminum phosphate-copper oxide adhesive after curing

图4所示为不同温度处理后 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -CuO的反应物相XRD谱,表1所列为经热处理工艺后粘接层物相组成。由图4和表1可知, $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -CuO粘接剂体系的粘接胶层固化后的物相为CuO、 $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 AlPO_4 ,经热处理后,铜磷酸盐发生一系列的转变,

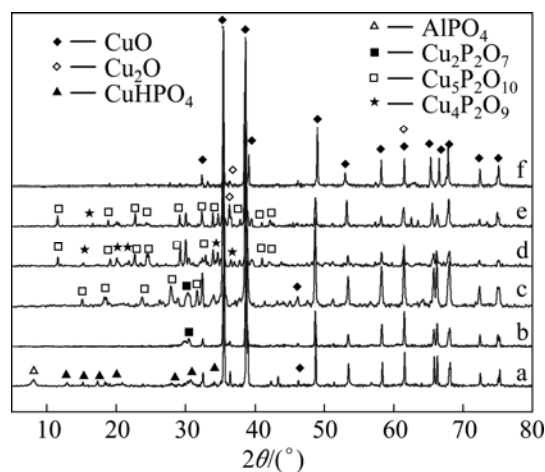
图4 不同温度处理后 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ -CuO反应产物的XRD谱

Fig.4 XRD patterns of adhesive layer phase after heat treatment at different temperatures: (a) 120℃; (b) 300℃; (c) 600℃; (d) 800℃; (e) 960℃; (f) 1000℃

表 1 热处理后连结层物相组成

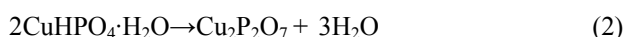
Table 1 Adhesive layer phase composition after heat treatment

Heat treatment process	Phase composition
120 , curing	CuO , $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, AlPO_4
300 , 2 h	CuO , $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$
600 , 2 h	CuO , $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Cu}_5\text{P}_2\text{O}_{10}$
800 , 2 h	CuO , $\text{Cu}_4\text{P}_2\text{O}_9$, $\text{Cu}_5\text{P}_2\text{O}_{10}$
960 , 2 h	CuO , $\text{Cu}_4\text{P}_2\text{O}_9$, $\text{Cu}_5\text{P}_2\text{O}_{10}$
1 000 , 2 h	CuO , Cu_2O , $\text{Cu}_4\text{P}_2\text{O}_9$

经 300 处理的物相为 $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 失去结晶水后转变的 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (焦磷酸铜);当温度升高到 600 时,出现新相 $\text{Cu}_5\text{P}_2\text{O}_{10}$;当温度升高到 800 时,出现较多的 $\text{Cu}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Cu}_5\text{P}_2\text{O}_{10}$ 相,960 处理后的物相和 800 处理后的物相相同。当温度升高到 1 000 时,铜磷酸盐 $\text{Cu}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Cu}_5\text{P}_2\text{O}_{10}$ 基本消失,主要出现 CuO 和 Cu_2O 相,还有少量的 $\text{Cu}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 相,说明铜磷酸盐在 960~1 000 之间发生了物相分解反应。由文献[13~14]可知, CuO 在高温 1 000 左右下会发生分解反应生成 Cu_2O ,这与图 3 所示热分析曲线上 1 052 处出现较大吸热峰的实验现象吻合。

由以上分析可知,磷酸铜盐在热处理过程中发生的一系列的物相转变反应如下:

在 120~300 范围内,



在 300~600 范围内,



在 600~800 范围内,



在 960~1 000 范围内,



2.2 磷酸盐连接金属陶瓷的界面形貌与连接机理分析

通过上述分析可见,铜磷酸盐在 800~960 条件下具有较好的稳定性。由于 Cu 磷酸盐在高温下导电性差,为实现 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的高强度导电连接,采用在固化剂中增加填充料以提高连接性能。选择在

填充料中适量加入 NiFe_2O_4 陶瓷粉,以起到调配粘接物间的线膨胀系数、弹性模量等物性差异、降低热应力同时还能起到提高接头粘接强度的作用^[15];选择在填充料中适量加入 Cu-Ag 合金粉,使连接结构具有较好的导电性能。通过对不同温度处理后连接试样的显微形貌观察和能谱分析,结合物相演变规律,探讨磷酸盐连接 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的连接机理。

图 5 所示为铜磷酸盐连接 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的界面形貌。结合表 1 可知,120 固化后(见图 5(a))连接界面处 $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与金属陶瓷基体润湿性良好,连接层与陶瓷依靠吸附力连接起来^[16],连接界面结合紧密。在连接层中可观察到 3 种物相,即均匀分布的灰色点状 NiFe_2O_4 陶瓷颗粒,亮色金属相(Cu-Ag 合金)及分布于两者之间呈网络分布的 $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。300 热处理后(图 5(b)),连接由于 $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 受热失去 H_2O 生成 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$,导致连接层中出现孔洞,但连接界面依然结合紧密。

经 600 和 800 热处理后(见图 5(c)和(d)),连接层与金属陶瓷结合部仍为紧密结合的界面,但在界面处出现不连续孔洞。由表 1 可知,连接层中主要连接相 Cu-P-O 化合物在 300~800 逐步发生反应, $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 逐步转化为 $\text{Cu}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Cu}_5\text{P}_2\text{O}_{10}$,化合物中 Cu 与 P 的摩尔比从 1:1 逐步提高到 2:1 和 2.5:1。由于反应生成物的相对分子质量逐渐增大,因此,连接相体积逐步缩小生成孔洞。

经 960 热处理后(图 5(e))连接层与金属陶瓷的结合状态明显改善,界面结构基本变得模糊。在靠近陶瓷部出现宽度约 $80\mu\text{m}$ 过渡层,过渡层中除含有 NiFe_2O_4 、 NiO 相外,在颗粒间隙中还存在 Fe-P-O 、 Ni-P-O 化合物(图 6(a)),表明高温下 $\text{Cu}_5\text{P}_2\text{O}_{10}$ 与 NiFe_2O_4 基金属陶瓷发生界面反应,使连接界面更加稳定。说明高温条件下,两种材料间存在烧结扩散现象。与此同时,连接层中 Cu-Ag 金属相大范围聚集形成金属连通网络,促进连接层导电性能的提高。

经 1 000 热处理后(见图 5(f)),连接层与陶瓷连接界面模糊难辨,两种材料的烧结扩散更加明显。连接层中的 NiFe_2O_4 颗粒被白色金属相包裹并与陶瓷相互连接,形成一种具有网络互穿结构的材料。由图 6(b)和表 1 可知,白色金属相为 Cu_2O 。连接层中的 Cu_2O 相,一方面由 Ag-Cu 金属相熔化并在高温下氧化生成,另一方面 Cu 磷酸盐高温分解产生的 CuO 在 1 000 附近发生离解反应生成。 Cu_2O 形成网络结构将陶瓷填料与金属陶瓷连接起来,使连接结构保持较高的稳定性和高温导电性。

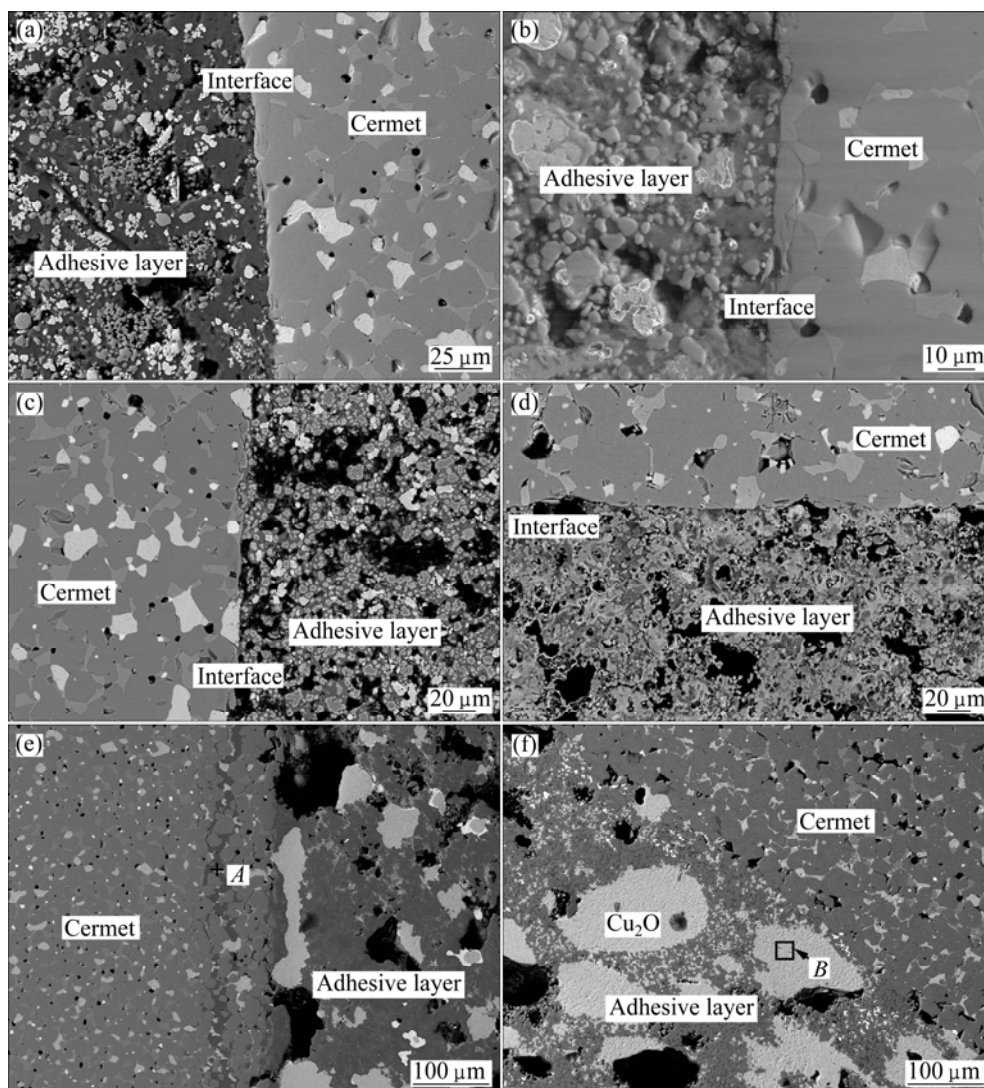


图 5 铜磷酸盐连接 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的界面 SEM 像

Fig.5 SEM images of adhesive interface of NiFe_2O_4 cermet-adhesive layer at different temperatures: (a) 120 °C ; (b) 300 °C ; (c) 600 °C ; (d) 800 °C ; (e) 960 °C ; (f) 1 000 °C

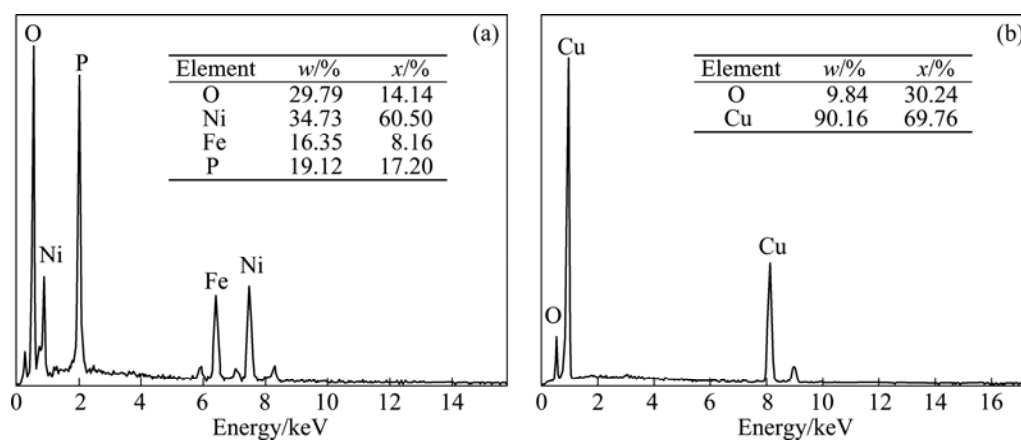


图 6 连接界面区域的能谱分析图

Fig.6 EDX analysis of interface: (a) EDX pattern of part A in Fig.5(e); (b) EDX pattern of part B in Fig.5(f)

3 结论

1) 通过对 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 与 CuO 的反应过程分析发现,反应后生成的 Cu-P-O 化合物是连接过程中的主要物相,且随温度变化,该化合物会逐步发生一系列物相转变,并在 $960\sim 1\,000$ °C下逐步分解为 CuO 和 P_2O_5 。

2) 通过对不同热处理温度下连接试样的显微组织观察发现, $120\sim 800$ °C下磷酸盐连接 NiFe_2O_4 基金属陶瓷连接界面始终保持紧密结合状态; $960\sim 1\,000$ °C下连接层与金属陶瓷发生扩散烧结现象,连接层与陶瓷逐步趋于整体,连接界面变得模糊,连接性能得到提高。

3) 磷酸盐连接 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的连接机理如下: $120\sim 800$ °C下,连接层与金属陶瓷润湿性良好并依靠吸附力相互连接;在 960 °C时界面处生成在 Fe-P-O 、 Ni-P-O 化合物,连接界面逐步变为依靠互扩散作用相互连接,形成冶金结合。

REFERENCES

- [1] 张雷. 铝电解用 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{M}$ 金属陶瓷惰性阳极材料制备与性能研究[D].长沙:中南大学,2006:14-17.
ZHANG Lei. The preparation and properties of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{M}$ based cermet inert anode for primary aluminum smelting[D]. Changsha: Central South University, 2006: 14-17.
- [2] 李志友,张雷,周科朝,杨文杰. 共挤压成形 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/\text{xNi}$ 金属陶瓷材料的增韧特性[J]. 中南大学学报:自然科学版,2008,39(4):729-734.
LI Zhi-you, ZHANG Lei, ZHOU Ke-chao, YANG Wen-jie. Toughness characteristics of $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/\text{xNi}$ cermet prepared by co-extrusion process[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2008, 39(4): 729-734.
- [3] KENIRY J. The economics of inert anodes and wettable cathodes for aluminum reduction cells[J]. Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 2001, 53(5): 43-47.
- [4] 李卓然,樊建新,冯吉才. 氧化铝陶瓷与金属连接的研究现状[J]. 宇航材料工艺,2008(4):6-10.
LI Zhuo-ran, FAN Jian-xin, FENG Ji-cai. Progress in joining of alumina ceramics to metal[J]. Aerospace Materials and Technology, 2008(4): 6-10.
- [5] OLSEN E, THONSTAD J. Nickel ferrite as inert anodes in aluminum electrolysis: Part I. Material performance and long-term testing[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1999, 29(3): 301-311.
- [6] 刘业翔,李劫. 现代铝电解[M]. 北京:冶金工业出版社,2008:583-586.
LIU Ye-xiang, LI Jie. Modern aluminum electrolysis[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 583-586.
- [7] WEYAND J D, YOUNG D H, RAY S P, TARCYET G P. Inert anodes for aluminum smelting (Final Report)[R]. Washington D C: Aluminum Company of America, February, 1986.
- [8] YANG J H, LIU Y X, WANG H Z. The behavior and improvement of SnO_2 based anodes in aluminum electrolysis. Mason D. A. Light Metals. Warrendale, Pa: TMS, 1993: 415-421.
- [9] 王超,刘文彬. 磷酸盐基耐高温胶黏剂的研制[J]. 化学和黏合,2007,29(2):90-91.
WANG Chao, LIU Wen-bin. Study on heat-resistant phosphate adhesive[J]. Chemistry and Adhesion, 2007, 29(2): 90-91.
- [10] 田永奎,张星,彭有根. 用于金属-陶瓷粘接的无机导电胶[J]. 华北工学院学报,1998,19(1):62-63.
TIAN Yong-gui, ZHANG Xing, PENG You-gen. The inorganic electrical conductive sticker for gluing metal ceramics[J]. Journal of North China Institute of Technology, 1998, 19(1): 62-63.
- [11] WAGH A S, JEONG S Y. Chemically bonded phosphate ceramics: I, a dissolution model of formation[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86(11): 1838-1844.
- [12] 张玉龙,李长德. 金属用胶黏剂[M]. 北京:中国石化出版社,2004:390.
ZHANG Yu-long, LI Chang-de. Adhesive for metal[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2004: 390.
- [13] 汤旭相,李瑞安. 氧化铜及其磷酸反应产物的研究[J]. 粘接,1985,6(2):1-4.
TANG Xu-xiang, LI Rui-an. Studies on copper oxide and the reactants reacted it with phosphoric acid[J]. Adhesion in China, 1985, 6(2): 1-4.
- [14] 郑举功,陈泉水,杨婷,陈映华. 氧化铜-磷酸盐无机胶粘剂的制备工艺研究[J]. 东华理工学院学报,2006,29(1):84-87.
ZHENG Ju-gong, CHEN Quan-shui, YANG Ting, CHEN Ying-hua. Study on the preparation technics of copper oxide-phosphate inorganic adhesive[J]. Journal of East China Institute of Technology, 2006, 29(1): 84-87.
- [15] 贺孝先,晏成栋,孙争光. 无机胶黏剂[M]. 昆明:化学工业出版社,2003:18-22.
HE Xiao-xian, YAN Cheng-dong, SUN Zheng-guang. Inorganic adhesive[M]. Kunming: Chemical Industry Press, 2003: 62-68.
- [16] SCHONHORN H, RYAN F W. Surface crosslinking of polyethylene and adhesive joint strength[J]. Appl Polym Sci, 1974, 18(1): 235.

(编辑 何学锋)