September, 2016

2016年9月

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.2016.09.12

磷酸盐结合法低温制备碳化硅泡沫陶瓷及其高温性能

孙文飞^{1,2,3},刘卫^{1,2,3},黎阳^{2,3}

(1. 贵州大学材料与冶金学院,贵阳 550025; 2. 贵州师范大学材料与建筑工程学院,贵阳 550025;3. 贵州省无机非金属功能材料重点实验室,贵阳 550025)

摘 要: 以聚氨酯海绵为模板、磷酸二氢铝为黏结剂、碳化硅微粉为骨料,在 800℃低温下制备出碳化硅泡沫陶瓷。研究了 浆料中磷酸二氢铝含量、固相含量和高温处理对碳化硅泡沫陶瓷的线收缩率、体积密度、抗折强度、气孔率及微观形貌的影 响,揭示了泡沫陶瓷在高温下结构及性能演变机理。结果表明:低温制备的碳化硅泡沫陶瓷线收缩率小子 1%,线收缩率随 固相含量的增加而减小,体积密度和抗折强度均随磷酸二氢铝和固相含量的增加而增加。低温制备的碳化硅泡沫陶瓷经高温 处理后,其线收缩率、体积密度和抗折强度均随温度的升高先减小后增加,而气孔率则随温度的升高先增加后减小,处理温 度为1000℃时,碳化硅泡沫陶瓷抗折强度可达(2.06±0.1) MPa。碳化硅泡沫陶瓷低温下由 A 型和 B 型的 Al(PO₃)₃ 将碳化硅微 粉粘结起来,随着处理温度的升高,B 型的 Al(PO₃)₃ 逐渐向 A 型转化,随着温度的进一步升高,A 型 Al(PO₃)₃ 逐渐分解成 AlPO₄ 相,将碳化硅微粉包裹、粘结起来。

关键词:磷酸二氢铝;碳化硅泡沫陶瓷;聚氨酯海绵;高温性能
中图分类号:TQ174.1+2
文献标志码:A
文章编号:0454-5648(2016)09-0000-07
网络出版地址:

Preparation and High-temperature Properties of Silicon Carbide Foam Ceramics by Phosphate Bind Method at low Temperature

SUN Wenfei^{1,2,3}, LIV Wei^{1,2,3}, LI Yang^{2,3}

(1. School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. School of Materials and Architecture Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang 550014, China; 3. The Key Laboratory of Guizhou Inorganic Nonmetal Functional Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: Silicon carbide foam ceramics were prepared at 800 °C with polyurethane sponge as a template, aluminum dihydrogen phosphate as a binder, silicon carbide powder as an aggregate. The effects of aluminum dihydrogen phosphate content, solid content and high-temperature treatment on the linear shrinkage, volume density, flexural strength, porosity and microstructure of the silicon carbide foam ceramics were investigated. The properties and structure evolution of the SiC foam ceramics treated at a high temperature were revealed. The results show that the linear shrinkage of the SiC foam ceramics is less than 1%, which gradually decreases with increasing the solid content. The volume density and flexural strength of the SiC foam ceramics increase with the increase of the aluminum dihydrogen phosphate and solid content. After the high-temperature treatment, the linear shrinkage, volume density and flexural strength of the SiC foam ceramics, and the open porosity firstly increases and then decreases. At the treatment temperature of 1 000 °C, the flexural strength is (2.06 ± 0.1) MPa. The SiC foam ceramics are bindered by A-Al(PO₃)₃ and B-Al(PO₃)₃ at a low temperature. B-Al(PO₃)₃ gradually transforms to A-Al(PO₃)₃ gradually breaks down into AlPO₄ when the temperature further increases, resulting in the silicon carbide particles to be coated and bonded together.

Keywords: aluminum dihydrogen phosphate; silicon; carbide foam ceramics; polyurethane sponge; high temperature properties

收稿日期: 2016-04-07。 修订日期: 2016-04-28。 基金项目:国家自然科学基金(51462004);贵州省教育厅自然科学研究 项目黔教合 KY 字[2015](363)号资助。 第一作者:孙文飞(1991---),男,硕士研究生。 通信作者:刘 卫(1966---),女,硕士,教授。 Received date: 2016–04–07. Revised date: 2016–04–28. First author: SUN Wenfei(1991–), male, Master candidate. E-mail: 534351013@qq.com Correspondent author: LIU Wei(1966–), female. Master, Professor. E-mail: cjlw@gznu.edu.cn 碳化硅(Silicon carbide, SiC)泡沫陶瓷具有密度 低、强度高、孔隙率高、渗透性高、比面积大、抗 腐蚀、抗氧化、隔热性良好、抗热震次数和耐高温 性优异等特点^[1],已广泛应用于过滤、吸音、化工 填料、生物陶瓷和催化剂载体等领域^[2]。SiC 是一种 具有强共价键的无机非金属材料,在低温下很难烧 结,即便添加烧结助剂,烧结温度均在 1 400 ℃以 上^[3-5]。聚碳硅烷黏结法虽能在低温下制备出 SiC 泡 沫陶瓷,但其制品线收缩率大、成本极高^[6-8],限制 了其规模化应用。

磷酸二氢铝具有耐水性好、固化收缩率小、高温 强度大、可在较低温度下实现高强度粘结等优点,已 广泛应用于陶瓷纤维复合材料、耐火材料和无机涂料 领域^[9-11],将其用于制备 SiC 泡沫陶瓷,可望实现泡 沫陶瓷的低温、低成本制备。目前,国内外鲜见采用 磷酸二氢铝黏结法低温制备 SiC 泡沫陶瓷的报道。

利用磷酸二氢铝为粘结剂低温制备 SiC 泡沫陶 瓷,考察了磷酸二氢铝含量、固相含量和高温处理 对 SiC 泡沫陶瓷的线收缩率、体积密度、抗折强度、 开气孔率及微观形貌的影响,并探讨了泡沫陶瓷在 高温下结构及性能演变机理。

1 实验

1.1 原料

聚氨酯海绵开气孔率>99%, 孔径在 0.2~0 8 mm 之间,海绵大小为 50 mm×15 mm×15 mm; *q*-SiC 微 粉的平均粒度 *D*₅₀=5 μm,纯度为 98.2%(质量分数), 磷酸二氢铝溶液(有效含量为 80%,质量分数)。

1.2 样品制备

将 SiC 微粉、磷酸二氢化和水按一定比例混合制成浆料,并充分搅拌后团料 24 h,浆料中磷酸二氢铝含量(质量分数)在 25%~40%之间,固相含量(质量分数)在 45%~60%之间。

将用蒸馏水洗净晾干后的聚氨酯海绵挤压排除 空气后置于浆料中,使其自由伸展并不断搅拌挤压 揉搓,以使浆料均匀涂挂在聚氨酯海绵上,用自制 辊压机去除多余的浆料,制成泡沫预制体,在50℃ 恒温烘箱中干燥48h,使其水份缓慢蒸发,防止泡 沫预制体变形。将泡沫预制体置于箱式炉内,在空 气气氛中,以100℃/h升温速率升温至800℃,保 温2h,随炉自然冷却至室温,得到SiC泡沫陶瓷。

1.3 样品表征

用 STA-449F3 型综合热分析仪测定聚氨酯海 绵与磷酸二氢铝的热分解特性,升温速率为 10

℃/min,空气气氛,空气流速为 50 mL/min,最终温 度分别为 1 000 和 1 500 °C。用 EVO18 型扫描电子 显微镜分析烧成产物表面的微观形貌,样品表面喷 金处理。根据线收缩率和体积密度公式,计算烧成 泡沫陶瓷的线收缩率和体积密度。根据多孔陶瓷显 气孔率试验方法(GB/T1966—1996)测定泡沫陶瓷开 气孔率。用 CMT4204 型万能材料试验机测定泡沫 陶瓷的三点抗折强度,测试 5 个样品,取平均值,用 PANalytical X'pert 型 X 射线衍射仪测试物相组成, 2 θ 角 10°~80°, Cu 靶。在 GWL-1600ZKLB 型真空箱 式炉中,以 300 °C/h 的升温速率升温至目标温度(真 空度为 0.06 MPa,温度为 1 000、1 200、1 400 和 1 550 °C)并保温 2 h,研究泡沫陶瓷的高温性能。

2 结果与讨论

2.1 聚氨酯海绵的热分解特性

图 1 为聚氨酯海绵热重(thermogravimetric, TG) 曲线。由图 1 可知,聚氨酯海绵在 180 ℃开始出现 质量损失,20~400 ℃质量损失达 78%,可归因于 聚氨酯海绵的剧烈分解。400~750 ℃质量损失达 (3.5%,750 ℃后 TG 曲线基本不发生变化,最终残 留率为 6.5%左右。由于在 210~400 ℃之间,聚氨 酯海绵剧烈分解,产生大量气体,为防止析出的气 体造成泡沫,陶瓷坯体开裂甚至塌陷^[12],升温速率 应适当降低。为此,选定 100 ℃/h 的升温速率升温 至 800 ℃为工艺条件,制备 SiC 泡沫陶瓷。







2.2 低温烧成 SiC 泡沫陶瓷的显微组织与性能

2.2.1 晶型结构分析 图 2 为低温烧成 SiC 泡沫 陶瓷的 X 射线衍射(XRD)谱。从图 2 可知, α-SiC 粉经 800 ℃烧成后仍为 α-SiC 粉,晶型结构未发生 任何变化。固相含量为 60%的浆料制备的泡沫预制 体经 800 ℃烧成后,其物相结构主要由 α -SiC、A型 Al(PO₃)₃和 B型 Al(PO₃)₃构成。随着磷酸二氢铝含 量增加, A型和 B型 Al(PO₃)₃的衍射峰均增强。结 合聚氨酯 TG 曲线可知,聚氨酯海绵被烧掉,磷酸 二氢铝分解成 A型和 B型的 Al(PO₃)₃。

2.2.2 显微组织观察 图3为不同固相含量的泡沫 预制体经800℃烧成后所得SiC泡沫陶瓷的通孔结构 扫描电子显微镜(SEM)照片。由图3可以看出,SiC 泡沫陶瓷复制了聚氨酯海绵模板,得到了具有类似海 绵的结构,在骨架交汇处,有聚氨酯海绵分解留下的 三角形微孔,泡沫陶瓷的通孔孔径介于0.3~0.8 mm 之间,说明利用磷酸二氢铝为黏结剂、SiC 微粉为 原料低温制备SiC泡沫陶瓷具有可行性。从图3还 可以看出,随固相含量的增加,SiC泡沫陶瓷的孔 筋骨架变得粗壮致密,通孔孔径变小。孔筋上SiC 颗粒边界趋于清晰、无液相产生,且随固相含量增 加,SiC 颗粒间堆积得越紧密,颗粒边界逐渐模糊, 说明磷酸二氢铝热解产物将SiC 颗粒黏结在一起。



图 2 不同磷酸二氢铝含量低温烧成 SiC 泡沫陶瓷的 XRD 谱 Fig. 2 XRD patterns of low-temperature sintering SiC foam ceramics in different aluminum dihydrogen phosphate content



(e) 55%
 (f) 60%
 图 3 固相含量对 SiC 泡沫陶瓷通孔结构和微观形貌的影响
 Fig. 3 Effect of solid content on pore structures and microstructure of SiC foam ceramics

2.2.3 线收缩率与体积密度分析 图 4 为 SiC 泡 沫陶瓷的线收缩率与浆料固相含量关系曲线。由图 4 可见,泡沫陶瓷的线收缩率均小于 1%,线收缩率 随固相含量增加而减小,在固相含量为 55%和 60% 或磷酸二氢铝含量为 35%和 40%时,线收缩率较小, 均小于 0.5%,结合图 2 和图 3 可知,随固相含量增 加,颗粒之间堆积得越紧密,低温下主要是水分的 析出,使得泡沫陶瓷的线收缩率较小。





图 5 为不同磷酸二氢铝含量下 SiC 泡沫陶瓷体 积密度与固相含量关系曲线。由图 5 可见,不同面 相含量浆料制备的 SiC 泡沫陶瓷体积密度均低于 0.5 g/cm³,相同磷酸二氢铝含量条件下,体积密度 随固相含量的增加而增加;相同固相含量的浆料烧 成的 SiC 泡沫陶瓷,体积密度随磷酸二氢铝含量增 加而增加。





2.2.4 刀字性能分析 图 6 万不问磷酸 __ 氢铅含 量下 SiC 泡沫陶瓷的力学性能与固相含量关系曲 线。由图 6 可见,泡沫陶瓷的抗折强度随固相含量 的增加而增加,固相含量为 45%的浆料制备的 SiC 泡沫陶瓷力学性能较差,抗折强度均低于 0.4 MPa; 固相含量为 60%的浆料制备的 SiC 泡沫陶瓷抗折强 度均在 0.7 MPa 以上,其中,磷酸二氢铝含量为 40% 的浆料制备的 SiC 泡沫陶瓷抗折强度达(1.24±0.01) MPa。从图 6 还可以看出,采用相同的固相含量, SiC 泡沫陶瓷的抗折强度随磷酸二氢铝含量的增加 而增加。



图 6 抗折强度与浆料固相含量关系曲线 Fig. Relationship between flexural strength and solid content

综合以上分析可知,利用聚氨酯作为模板、磷酸二氢铝为黏结剂、SiC 微粉为骨料,可低温制备出力学性能较好的 SiC 泡沫陶瓷。其低温制备机理 是磷酸二氢铝分解成 *A* 型 Al(PO₃)₃ 和 *B* 型 Al(PO₃)₃ 将 SiC 粉末黏结起来。

为进一步研究低温制备 SiC 泡沫陶瓷的高温性能,选用磷酸二氢铝含量为 45%、固相含量为 55%的浆料低温制备 SiC 泡沫陶瓷,对其高温性能进行研究。

2.3 高温处理后 SiC 泡沫陶瓷的显微组织与性能分析

2.3.1 热处理后产物的显微组织 图 7 为不同温度处理后 SiC 泡沫陶瓷的通孔结构。由图 7 可以看出,1400℃之前,泡沫陶瓷无明显缺陷,孔筋致密,随着处理温度的增加(图 7c),孔筋上出现了大量细小气孔,孔筋骨架变得疏松,且通孔孔径变小。

不同温度处理后,SiC 泡沫陶瓷微观形貌如图 7d~图 7f 所示。处理温度在1000℃时(图7d),有 液相产生,孔筋致密,SiC 颗粒被完全被包裹起来, 未见明显的颗粒边界;随着处理温度的升高(图7e 和图7f),SiC 颗粒边界又逐渐变得清晰且仍相互黏 结在一起,但有大量的微气孔产生,且气孔随温度 的升高而变大,1550℃时孔筋已变得疏松多孔。





2.3.2 演变机理分析 / 图 8 为不同温度处理 后 SiC 泡沫陶瓷的 XRD 谱,其物相结构主要由 *a*-SiC 和 *A* 型 A(PO₃)₃和 A1PO₄构成。随着温度的 升高,*A* 型 A(PO₃)₃衍射峰减弱,A1PO₄相衍射峰 逐渐增强, 同时有 SiO₂ 衍射峰出现,说明 *A* 型 A)(PO₃),逐渐分解转化为 A1PO₄,部分 SiC 被氧化。 从图 8 还可以看出,除以上物相外,没有其他新物 相生成,说明 SiO₂ 与磷酸盐没有发生反应。结合图 7 可知,1000 ℃所产生的包裹液相实质为偏磷酸盐 玻璃相,这与文献[13–14]一致。结合图 2 可知,当 处理温度为1000 ℃时,*B* 型 Al(PO₃)₃相衍射峰消失, 为判定磷酸二氢铝烧成产物的物相演变过程,将磷 酸二氢铝进行 TG–DSC 测试。



图 8 不同温度处理后 SiC 泡沫陶瓷的 XRD 谱 Fig. 8 XRD patterns of SiC foam ceramics after at different treatment temperatures

图 9 为磷酸二氢铝的 TG-DSC 曲线。从图 9 的 DSC 曲线可以看出,有 4 个吸热峰值点: 244,561, 908,1 230 °C。由 TG 曲线可知,磷酸二氢铝的分 解可分为 3 个阶段:第1阶段室温~561 °C,磷酸二 氢铝发生了剧烈质量损失,由图 2 和图 9 的 DSC 曲 线可知,该阶段主要发生磷酸二氢铝分解,生成 A型 Al(PO₃)₃、B型 Al(PO₃)₃和水;第2阶段,561~908 °C之间,TG 曲线无变化,根据图 8 和文献[15–17] 分析可知,吸热归因于 B型 Al(PO₃)₃向A型 Al(PO₃)₃ 转化,其转化本质为六元环状 Al(PO₃)₃向四元环状 Al(PO₃)₃转变;第3阶段,908~1500 °C发生剧烈质 量损失,根据图 8 和文献[18]研究可知,该质量损 失归因于 A型 Al(PO₃)₃分解生成 AlPO₄和 P₂O₅气 体。P₂O₅气体的逸出造成了孔筋上出现微孔缺陷(图 7f)。





2.3.3 线收缩率和体积密度分析 图 10 为不同 温度处理后的 SiC 泡沫陶瓷的线收缩率与温度关系 曲线。由图 10 可见,随处理温度增加,线收缩率先 减小后略微增加,在 1 000 ℃处理后,泡沫陶瓷收 缩最大,达 3.78%,在 1 200 ℃之后,陶瓷线收缩率 变化较小,保持在 0.5%左右。结合图 7 和图 8 可知, 1 000 ℃时生要是由于偏磷酸盐玻璃相的生成,导致 坯体收缩严重/。随温度的升高,收缩减小,是因为 大量的 4 型 Al(PO₃)₃ 分解成 AlPO₄ 并释放出 P₂O₅ 气体、气体的逸出造成烧结体膨胀,从而抵御了 1 000 ℃的收缩。

图 11 为不同温度处理后 SiC 泡沫陶瓷的气孔率 与体积密度关系曲线。由图 11 可见,泡沫陶瓷体积 密度均小于 0.4 g/cm³,体积密度随温度的增加先降 低后增加,而开气孔率则随温度的增加先增加后降 低,在 1 400 ℃处理后达 84.4%。在 1 000 ℃时主要 是由于偏磷酸盐玻璃相的生成导致坯体体积减小, 使得体积密度最大;随着温度的升高, A型 Al(PO₃)₃ 分解产生的 P₂O₅气体,造成体积膨胀和质量减小,导致体积密度减小和气孔率增加;随温度进一步升高, SiC 氧化造成坯体质量增加和孔洞愈合,体积密度增加、气孔率减小。



Fig. 11 Open porosity and volume density at different temperatures

2.3.4 热处理后产物抗折强度分析 图 12 为不同 温度处理后的 SiC 泡沫陶瓷的抗折强度曲线。由图 12 可见,抗折强度随处理温度的增加先降低后升高, 在 1 000 ℃时,抗折强度达到最大,达(2.06±0.1) MPa。 在 1 000 ℃时,形成了大量的四元环状 Al(PO₃)₃ 和 偏磷酸盐玻璃相,将 SiC 颗粒包裹起来,微观结构 致密,使得泡沫陶瓷力学性能优异;在 1200 ℃,时 强度降到最低,是因为 *A* 型 Al(PO₃)₃ 分解成 AlPO₄ 并放出 P₂O₅,使得结构多孔,从而降低了抗折强度; 在 1 200 ℃之后,抗折强度逐渐增加,主要是由于 *A* 型 Al(PO₃)₃ 分解产生了大量 AlPO₄ 和氧化形成的 SiO₂使孔洞逐渐愈合,抗折强度提高。



图 12 抗折强度与处理温度关系曲线 Fig. 12 Relationship between flexural strength and treatment temperatures

3 结论

1) 低温制备的SiC泡沫陶瓷线收缩率小于1%, 体积密度小于 0.5 g/cm³,线收缩率随固相含量的增 加而减小,体积密度和抗折强度均随磷酸二氢铝和 固相含量的增加而逐渐增加。

2) SiC 泡沫陶瓷经高温处理后,线收缩率、体积密度和抗折强度均随处理温度的增加先降低后增加,开气孔则随处理温度的增加先增加后减小。处理温度在1000℃时,SiC泡沫陶瓷气孔率为78.8%。抗折强度达2.06 MPa。

3) 低温下 SiC 泡沫陶瓷由 Al(PO₃)₃ 黏结起来, 随着处理温度的升高, Al(PO₃)₃ 逐渐分解成 AlPO₄ 相,将 SiC 微粉包裹、黏结起来。

4) 采用聚氨酯海绵模板浸渍磷酸二氢铝与 SiC 微粉制备的浆料,制备出通孔结构良好的 SiC 泡沫 陶瓷。与传统制备工艺相比、该法具有烧成温度低、成本低的优点。

参考文献:

 DING Shudians, ZENG Yuping, et al. Thermal shock resistance of in situ reaction bonded porous silicon carbide ceramics[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 425(1-2): 326-329.

[2] 刘霞, 李洪, 高鑫,等. 泡沫碳化硅陶瓷材料的研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(11): 2520-2525.

LIU Xia, LI Hong, GAO Xin, et al. Prog Chem Eng(in Chinese), 2012, 31(11): 2520–2525.

- [3] 杨莹,陈斐,沈强,等. 高强度碳化硅泡沫陶瓷的制备及其抗压强度研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40 (S1): 7–10.
 YANG Ying, CHEN Fei, SHEN Qiang, et al. Rare Met Mater Eng(in Chinese), 2011, 40(S1): 7–10.
- [4] CHEN Fei, YANG Ying, SHEN Qiang, et al. Macro/micro structure dependence of mechanical strength of low temperature sinered silicon

carbide ceramic foams[J]. Ceram Int, 2012, 38(6): 5223-5229.

- [5] 朱新文, 江东亮, 谭寿洪. 碳化硅网眼多孔陶瓷的制备[J]. 无机材料学报, 2000, 15(6): 1055–1060.
 ZHU Xingwen, JIANG Dongliang, TAN Shouhong. J Inorg Mater (in Chinese), 2000, 15(6): 1055–1060.
- [6] 刘坚,许云书,熊亮萍,等. 先驱体聚合物粘结法制备 SiC 纳米多孔 陶瓷[J]. 无机化学学报, 2009, 25(5): 823-827.
 LIU Jian, XU Yunshu, XIONG Liangping, et al. J Inorg Chem(in Chinese), 2009, 25(5): 823-827.
- [7] 姚秀敏,黄政仁,谭寿洪.聚碳硅烷低温烧结碳化硅网眼多和陶瓷的研制[J].无机材料学报,2010,15(2):168–172.
 YAO Xiumin, HUANG Zhengren, TAN Shouhong. J Inorg Mater (in Chinese), 2010, 15(2):168–172.
- [8] 刘卫,黎阳,陈璐. 聚碳硅烷低温制备碳化硅泡沫陶瓷[J]. 硅酸盐
 学报, 2011, 39(11): 1763–1767.
 LIU Wei, LI Yang, CHEN Lu. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(11): 1763–1767.
- [9] 王新坤, 汪定江, 祝长春, 等. 偏磷酸铝黏结剂在真空液相浸渗制
 备 Cf/Al 复合材料中的应用研究[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(5): 693-696.

WANG Xinkun, WANG Dingjiang, ZHU Changchun, et al. J Mater Sci Eng(in Chinese), 2004, 22(5): 693–696.

 [10] HIPEDINGHEN E, SCIAN A N, AGLIETTI E F. Magnesia-phosphate bond for cold-setting cordierite-based refractories[J]. Cem Concr Res, 2002, 32(5): 675–682.

(11) MPPOLA M, AHMANIEMI S, KERANEN J, et al. Aluminum phosphate sealed alumina coating: characterization of microstructure[J]. Mater Sci Eng A, 2002, 323(1–2): 1–8.

- [12] 姚秀敏, 谭寿洪, 黄政仁. 聚氨酯海绵的预处理对网眼多孔陶瓷性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(10): 1215–1219.
 YAO Xiumin, TAN Shouhong, HUANG Zhengren. J Chin Ceram Soc, 2005, 33(10): 1215–1219.
- [13] MORRIS J H, PERKINS P G, ROSE A E A, et al. The chemistry and binding properties of aluminium phosphates[J]. Chem Soc Rev, 1997, 6(2): 173–194.
- [14] 陈嘉甫, 谭光薰. 磷酸盐的生产与应用[M]. 成都:成都科技大学出版社,1989: 149-156.

CHEN Jiafu, TAN Guangxun. Production and application of phosphate(in Chinese). Chendu: Chengdu University of Science and Technology Press, 1989: 149–156.

- [15] 王新鹏,田莳.磷酸铝相变及其热性能和介电性能[J].稀有金属材料与工程,2005,34(S1):716-719.
 WANG Xinpong, TIAN Shi. Rare Metal Meter Eng(in Chinese), 2005, 34(z2):716-719.
- [16] 张莹莹. 具有低介电损耗性能的磷酸盐耐高温材料[D]. 北京化工 大学, 2012.
 ZHANG Yingying. Heat-resistance phosphate material with low

dielectric loss (in Chinese, dissertation), Beijing University of Chemical Technology, 2012.

- [17] HAN H J, KIM D P. Studies on curing chemistry of aluminum-chromium-phosphates as low temperature curable binders[J]. J Sol-Gel Sci Technol, 2003, 26(1–3): 223–228.
- [18] KOSENKO N F, FILATOVA N V, FUKINA T A. Thermal transformations of an aluminoboro-phosphate binder[J]. Inorg Mater, 2004, 40(10): 1122–1126.