

## 专题——金属表面镀层处理技术

## 磷酸盐无机涂料及其研究进展

秦真波, 夏大海, 吴忠, 胡文彬

(天津大学 材料科学与工程学院 天津市材料复合与功能化重点实验室, 天津 300072)

**摘 要:** 磷酸盐涂料是在磷酸盐粘结剂中添加金属及金属氧化物骨料而形成的一种水性无机涂料。由于磷酸盐涂料固化后所形成的涂层具有机械强度高、防护性能好以及与基体附着力高等优点, 已广泛应用于航天、航海以及汽车等工业领域。相比于金属涂层和有机涂层, 磷酸盐涂料因其独特的优势而日益受到越来越多的关注。介绍了磷酸盐无机涂料及其组成, 并综述了其在腐蚀防护、耐磨减摩、耐高温隔热等领域的应用。首先, 详细阐述了粘结剂、固化剂、骨料等组分在涂料中的作用, 同时对各组分的研究进展进行了论述。随后, 报道了国内外有关的磷酸盐涂料固化成膜理论, 分析了磷酸盐在高温和常温条件下的成膜机制。然后, 针对磷酸盐涂料所存在的固化温度高、脆性大、韧性差、表面易存在缺陷等不足, 总结了有机溶剂、缓凝剂、硅溶胶、石墨烯等对磷酸盐涂料的改性研究。最后, 展望了磷酸盐涂料的发展趋势, 指出常温易固化涂料配方的开发以及发展有机-无机复合涂层将会是今后研究的重点。

**关键词:** 磷酸盐; 无机涂料; 固化机理; 涂料改性; 腐蚀防护; 耐高温涂层

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)12-0034-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.12.004

## Phosphate Inorganic Coating and Its Research Progress

QIN Zhen-bo, XIA Da-hai, WU Zhong, HU Wen-bin

(Tianjin Key Laboratory of Composite and Functional Materials, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**ABSTRACT:** Phosphate coating is a kind of water-based inorganic coating formed by adding metal and metal oxide into phosphate binders. Due to the advantages of high mechanical strength, good protective performance and high adhesion to the substrate, warm hardened phosphate coating has been widely used in aerospace, navigation, automobile and other industrial fields. Compared with the metal coating and organic coating, phosphate coating has attracted more and more attention due to their unique advantages. The components of phosphate inorganic coating were introduced, and its applications in corrosion protection, anti-abrasion, friction reduction, and heat insulation were summarized. Firstly, the functions of binder, curing agent and aggregate in coatings were described in detail, and the research progress of each component was also discussed. Then, the theory of phosphate coating curing at home and abroad was reported, and the film forming mechanism at high temperature and room temperature was analyzed. Afterwards, in view of the shortcomings of the phosphate coating, such as high curing

收稿日期: 2019-09-30; 修订日期: 2019-11-30

Received: 2019-09-30; Revised: 2019-11-30

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFE0205700); 国家自然科学基金 (51601114)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2016YFE0205700) and the National Natural Science Foundation of China (51601114)

作者简介: 秦真波 (1989—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为表面工程。

Biography: QIN Zhen-bo (1989—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 吴忠 (1984—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为金属腐蚀与防护。邮箱: wuzhong2319@163.com

Corresponding author: WU Zhong (1984—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: metal corrosion and protection. E-mail: wuzhong2319@163.com

temperature, high brittleness, poor toughness and surface defects, the modification treated by organic solvents, retarders, silica sol and graphene was summarized. Finally, the development tendency of the phosphate coating was prospected, and it was pointed out that the preparation of curable coatings at room temperature and organic-inorganic composite coatings would be the focus of future research.

**KEY WORDS:** phosphate; inorganic coating; curing mechanism; coating modification; corrosion protection; high-temperature coating

磷酸盐涂料是一种水性无机涂料, 它是以磷酸与碱性金属氢氧化物 (铝、镁等) 化学反应所形成的磷酸盐粘结剂为成膜物, 以金属及金属氧化物为填充骨料混合而成<sup>[1]</sup>。磷酸盐涂料不仅具有优异的耐腐蚀性能、牢固的附着能力<sup>[2]</sup>, 而且相比于有机涂料, 具有良好的耐高温性能、耐摩擦磨损性能、耐老化性能以及耐油污性能等优点<sup>[3,4]</sup>。此外, 磷酸盐涂料所具有的无毒、无味、环境友好等特点越来越受到重视, 在航空航天、石油管道、海洋设备等领域获得了广泛应用。

## 1 磷酸盐涂料及其应用

磷酸盐涂料的研究始于 20 世纪 50 年代, 前苏联因其具有的隔热性能而将它应用于耐高温透波材料领域<sup>[5]</sup>。随后, 美国通用电气公司开始着手此方面的研究, 将涂料的固化温度降低到了 315 °C, 并得到了石英织物增强磷酸铝基复合材料<sup>[6]</sup>。到 20 世纪 80、90 年代, 磷酸铝基复合涂料的固化温度已经能够降低至 170 °C<sup>[7]</sup>。由于磷酸盐涂料所涉及领域的敏感性, 国内直至 70 年代才开始了这方面的研究<sup>[8]</sup>。基于磷酸盐涂料所具有的诸多优势, 实际生产中常将其应用于耐高温涂料<sup>[9]</sup>、防腐耐磨涂料<sup>[10]</sup>、封孔剂<sup>[11]</sup>以及复合材料<sup>[12]</sup>的制备等领域。

按照在涂料中所起到的作用, 可以将磷酸盐涂料中的关键组分分为四部分: 粘结剂、固化剂、填充骨料以及其他助剂等。

### 1.1 粘结剂

粘结剂在涂料中作为成膜物质, 不仅将涂料与基体牢牢粘附在一起, 而且作为涂料的骨架将各种填充物相连结。因此, 粘结剂的制备较为关键, 直接影响着涂料的表面质量以及与基体的结合性能。常用的磷酸盐粘结剂主要有磷酸铝、磷酸铝铬、磷酸镁、磷酸铬、磷酸锆等<sup>[13]</sup>。磷酸铬是由磷酸与铬酸酐 ( $\text{CrO}_3$ ) 反应而成, 通过加入甲醛、过氧化氢等还原剂,  $\text{CrO}_3$  被还原成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 并随后在加热过程中与磷酸结合成无定型  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ <sup>[14]</sup>。这种无机聚合物骨架具有较高的强度和弹性模量, 但由于  $\text{Cr}^{6+}$  的毒性, 其应用相对较少。磷酸镁粘接剂通常是将镁质材料 (氧化镁、氢氧化镁、方镁石等) 加入至正磷酸中形成磷酸二氢镁溶液而制成, 具有硬化温度低、可塑性好、强度高

优点<sup>[15,16]</sup>。但由于制备过程中镁质材料与磷酸反应速度过快, 需分步多次缓慢加入, 或通过加入缓凝剂的方法来控制反应速度, 因此增加了制备工序。此外, 缓凝剂过多还会导致磷酸镁粘接剂强度的下降<sup>[17]</sup>。磷酸锆的制备是由  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  与正磷酸反应而成, 该粘接剂具有优异的耐热性能, 广泛应用于耐火材料中<sup>[18]</sup>, 但其缺点是不适合长期保存。由于 Al 原子半径较小, 所形成的  $\text{Al}^{3+}$  配位数较低, 能够产生无序固化体, 最终吸收应力和应变, 与磷酸反应后形成的粘接剂具有最优的附着性能。所以, 目前的粘结剂以磷酸铝的应用最为广泛, 在耐火材料、绝缘材料、阻燃材料、粘接材料等领域发挥着重要作用。在磷酸铝制备过程中加入铬盐即可获得磷酸铝铬粘接剂<sup>[19,20]</sup>, 能够减少粘接剂的含水量, 降低其黏度, 提高成膜性。

磷酸铝是由磷酸与氢氧化铝反应而成。首先, 将磷酸溶解于水中并加热至 80 °C 左右, 充分搅拌后缓慢加入氢氧化铝, 待反应完全后得到澄清的溶液; 然后通过添加金属氧化物 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  或  $\text{MgO}$ ) 以及水来调节粘结剂的 pH 值和密度; 最后, 在室温下静置, 即可得到均匀、黏稠状的磷酸铝粘接剂。其大致合成制备的流程如图 1 所示。

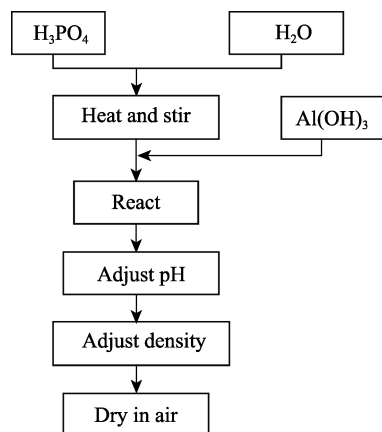


图 1 磷酸铝粘结剂制备流程图<sup>[21]</sup>

Fig.1 Procedure of preparing aluminum-phosphate binder<sup>[21]</sup>

研究发现, 磷酸与氢氧化铝含量的多少决定了所合成的磷酸铝粘结剂的成分, 进而对固化后涂料的性能有着较大的影响<sup>[22-24]</sup>。Liping He 等人<sup>[21]</sup>通过控制反应的氢氧化铝和磷酸摩尔质量比 ( $\text{Al/P}$ ), 对比了生成物的物相, 发现所合成的粘结剂的主要成分为  $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。当  $\text{Al/P}$  低于 1.3 : 3 时, 有未反应

完全的磷酸剩余;当 Al/P 高于 1.4 : 3 时,有多余的氢氧化铝剩余。此外,当 Al/P 高于 1 : 3 时,磷酸铝粘结剂在长时间存储过程中会发生脱水与再结晶反应<sup>[25]</sup>:



脱水反应降低了粘结剂的性能,因此常在其中加入少剂量的草酸作为稳定剂来抑制反应的进行<sup>[21]</sup>。

磷酸铝粘结剂在加热固化中会发生一系列相的转变,相的转变温度受 Al/P 摩尔比的影响较大。Kingery 等人<sup>[26]</sup>的研究发现,当 Al/P 为 1 : 3 时,加热后所生成的主要产物是磷酸二氢铝 ( $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ),是磷酸盐中粘结性最好的成分。Femando 等<sup>[27]</sup>认为当 Al/P 为 1.2 : 3 时,在 150 °C 反应所合成的粘结剂性能较好。杨保平<sup>[28]</sup>开展了 Al/P 比、反应温度对于生成物中相成分及粘结性能影响的研究。发现当 Al/P 为 1.4 : 3、反应温度在 120~200 °C 范围内时,合成的磷酸盐粘结剂以  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  为主,而且其粘结性能最佳。该成分比下的磷酸铝粘结剂在升温过程中会发生以下物相转变<sup>[4,10,29]</sup>:当温度超过 105 °C 时,粘结剂发生脱水反应,由  $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  转变为  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  与  $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;当温度达到 200 °C 时,几乎全部转变为  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ;随后,当加热至 400 °C 以下时,粘结剂以  $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{AlPO}_4$  物相存在;当温度超过 400 °C 以后,粘结剂不再发生脱水反应,而只有  $\text{AlPO}_4$  晶型的转变。

## 1.2 固化剂

固化剂的作用主要是为了降低磷酸盐涂料的固化温度,同时提高膜层的耐水性能。通过固化剂与粘结剂的交联反应,成为体型结构,释放热量,促进涂料的固化。常用的固化剂主要有金属氧化物、硅酸盐以及硼酸盐等等。其中金属氧化物固化剂是通过与磷酸中的氢发生置换反应,生成不规则的化合物<sup>[30]</sup>,促进涂料在低温下的固化成膜反应,进而降低涂料的固化温度。如 Hong 等人<sup>[31]</sup>将  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  加至磷酸铝粘结剂中,获得了能够在 200 °C 以下固化的磷酸铝铬涂层。考虑到铬离子的毒性,随后改用  $\text{AlN}$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$  以及  $\text{ZrO}_2$  等作为固化促进剂来降低涂料的固化温度,结果发现加入 3%~5% 的  $\text{AlN}$  或者  $\text{NH}_4\text{F}$  后,涂料加热至 200 °C 后能够完全固化,有较高的化学稳定性<sup>[32]</sup>。傅敏等人<sup>[33]</sup>研究发现,  $\text{CuO}$  作为固化剂能够加速涂料的脱水,缩短烘干时间,不仅能够降低固化温度,而且增加了涂料的粘接强度,提高了固化后涂层与基体的结合力。但  $\text{CuO}$  固化剂添加量过多时,容易导致固化速度过快而形成疏松的结构。李良峰等人<sup>[34]</sup>对比了  $\text{ZnO}$ 、 $\text{CuO}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  固化剂对磷酸铝粘接剂固化时间的影响,发现  $\text{CuO}$  固化时间最短。 $\text{MgO}$  对磷酸盐涂料的固化具有最佳的效果,但由于

其较高的活性,往往因固化速度过快而无法成膜<sup>[35]</sup>。徐三强等人<sup>[36]</sup>采用表面包覆的方法,使得纳米  $\text{SiO}_2$  粒子附着于  $\text{MgO}$  颗粒表面,获得了一种能够有效使用的  $\text{MgO}@\text{SiO}_2$  固化剂,如图 2 所示。研究发现,经表面修饰后的固化剂能够实现  $\text{MgO}$  的缓慢释放,不仅将涂料的固化温度降至 80 °C,而且还减缓了固化速度<sup>[37]</sup>。所获得涂层平整、致密,具有优异的耐湿性能和耐盐雾性能。

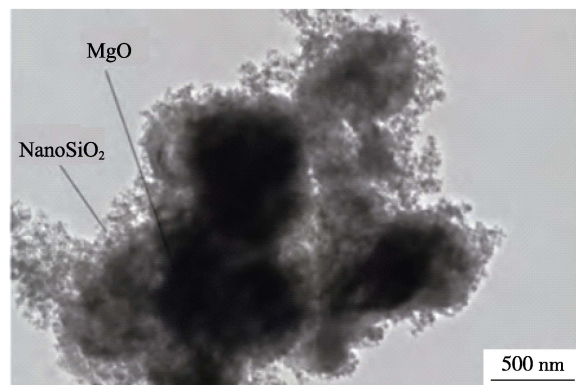


图 2  $\text{MgO}@\text{SiO}_2$  颗粒的微观图像<sup>[37]</sup>

Fig.2 Microscopic image of  $\text{MgO}@\text{SiO}_2$  particles<sup>[37]</sup>

## 1.3 填充骨料

根据磷酸盐涂料服役工况的不同,在其中加入不同的骨料来进行功能化设计,能够赋予涂料不同的使用性能。如在提升材料耐磨减摩性能方面,Dachuan Chen 等人<sup>[10]</sup>将氧化铝和碳化硅等加入到磷酸铝粘结剂中,以铝酸盐 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ ) 为固化剂,涂抹于 A3 钢表面获得了陶瓷涂层,其耐磨性能是 A3 钢的两倍。H. Kong 等人研究了在磷酸铝/镁/铬粘结剂中添加 Sn 后在 400 °C 下的摩擦磨损性能,结果发现添加了 Sn 的涂层具有较低的摩擦系数 ( $\mu=0.06$ )<sup>[38]</sup>。通过对磨痕处的元素分析,认为是因为 Sn 的熔化起到了润滑的效果。Yulong 等人<sup>[39]</sup>将石墨加入至磷酸铝铬粘接剂中,制备出了在高温环境下具备优异润滑性能的涂层。

在腐蚀防护方面,Norton<sup>[40]</sup>将铝粉加入至磷酸铝粘结剂中,所制备的含铝磷酸盐防腐涂料不仅能够为钢铁提供耐盐雾腐蚀防护,而且具有良好的耐高温氧化性能。王云鹏<sup>[41]</sup>发现该涂料在 600 °C 氧化 100 h 后,表面除一些微孔外,基本保持完整,能够为高强度钢提供有效防护。梁海聪等人<sup>[42]</sup>将锌粉加入至磷酸铝粘接剂中,不仅降低了涂料的固化温度,而且还形成了鳞片状的  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$  晶体,增强了涂料对基体材料的屏蔽作用。此外,唐裕华等人<sup>[43]</sup>将磷酸盐涂层喷涂于钢铁表面,一方面利用涂层本身的屏蔽作用保护钢铁表面,另一方面利用涂料中所含的 P 与钢铁基底相互作用发生磷化反应,不仅提高了耐蚀性能,而且还增



强了涂料的附着性能。

在耐高温领域,以铝粉为骨料添加至磷酸镁铝粘结剂中,可制备耐热温度达 600 ℃ 的水性磷酸盐涂料<sup>[44]</sup>。将碳黑和氧化铝加入至磷酸二氢铝粘结剂中充分混合后涂抹于碳化硅纤维布上,不仅能够增强其耐高温性能,而且具有较高的抗弯强度<sup>[45]</sup>。以磷酸盐为基体材料,方镁石为固化剂,添加三氧化二铬制备的涂层,使用温度高达 2000 ℃ 以上,能够作为导弹弹头与弹体之间的密封材料<sup>[46]</sup>。将矾土水泥作为固化剂,石英粉、耐火黏土以及玻璃纤维作为骨料添加至磷酸盐粘结剂中,所制备的涂层具有良好的高温介电防热性能,使用温度可达 1500 ℃,在导弹的天线部件上获得广泛的应用<sup>[47]</sup>。

此外,骨料的形状和尺寸对于涂料的使用性能具有较大的影响。如在磷酸铝涂料的制备过程中,添加球形铝粉比片状铝粉所形成的涂料具有更优异的耐高温性能<sup>[48]</sup>。当所加入骨料为片状铝粉时,在其中掺杂纳米  $\text{TiO}_2$  能够降低涂料的接触角,改善涂料在刷涂过程中铝粉的取向,使其在外力作用下呈层状堆积,有效提升了涂料对腐蚀介质的屏蔽作用<sup>[49,50]</sup>。Mosser 提出采用不同粒径铝粉搭配使用的方法,能够使得小尺寸颗粒填补涂料空隙,进而增加了固化后涂料的紧实度,提高了涂层的耐盐雾腐蚀性能<sup>[51]</sup>。

## 1.4 其他助剂

除粘结剂、固化剂、骨料以外,涂料中还会添加颜料、助剂等进行调配。颜料主要是为了赋予涂料一

定的色彩,而且还具有提高涂层机械强度的作用。加入助剂的目的是为了防止涂料在生产、运输、储存以及涂装过程中变质,维持其使用性能,常用的助剂有增稠剂、防沉剂、分散剂、消泡剂等<sup>[52]</sup>。

## 2 固化成膜机理

目前磷酸盐涂料的成膜理论主要基于日本学者村田友昭<sup>[53]</sup>所提出的“高温烘烤成膜”机理。以磷酸二氢铝为例,在高温条件下发生脱水缩聚反应生成铝磷酸盐为骨架的大分子网状结构,反应如图 3 所示<sup>[54]</sup>。

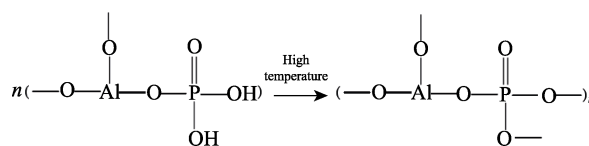


图 3 磷酸二氢铝高温固化成膜机理<sup>[54]</sup>

Fig.3 High temperature curing mechanism of aluminum dihydrogen phosphate<sup>[54]</sup>

该机理解释了磷酸盐涂料在高温烘烤条件下的成膜机理,被广大研究者所认同。而对于磷酸盐的常温固化现象并不能够进行合理的阐释。将金属氧化物作为固化剂添加至涂料中,能够促进涂料在常温条件下的固化。其固化机理可概述为:涂料中的粘结剂在金属氧化物固化剂的作用下,历经失水、聚合反应而形成交联网状结构<sup>[55]</sup>,如图 4 所示。同时,发生相转变形成不同的磷酸铝晶相,进而加速固化,最终形成完整的膜层<sup>[56]</sup>。

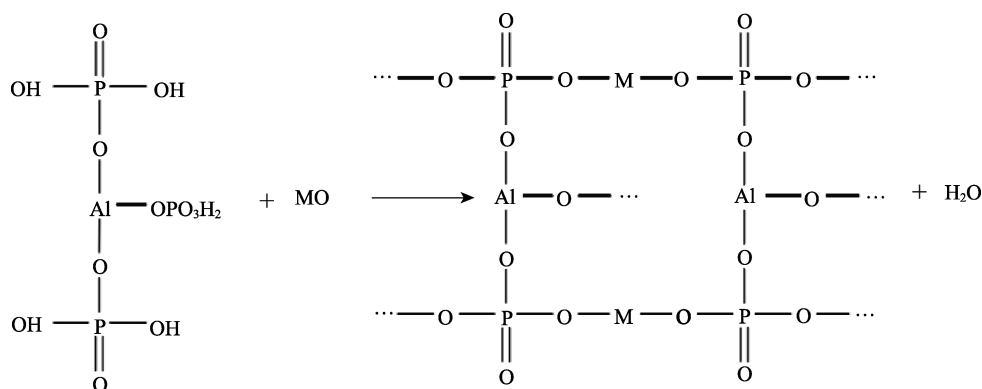
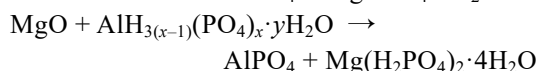
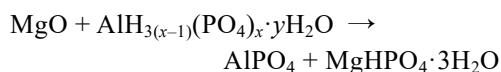


图 4 磷酸盐常温固化成膜机理<sup>[46]</sup>

Fig.4 Mechanism of phosphate film curing at room temperature<sup>[46]</sup>

例如,将氧化镁作为固化剂加入至磷酸盐涂料中,能够加速聚合反应,促进涂料的常温固化,具体反应如下所示<sup>[57]</sup>:

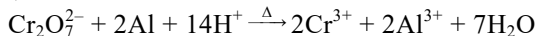


该反应为放热反应,所释放出的热量促使涂料中

的水分蒸发,加速了固化进程。随着温度的升高,铝镁磷酸盐逐步失水聚合,最终形成网络状的铝镁尖晶石。研究发现,当涂料中的  $\text{P}/(\text{Al}+\text{Mg})$  摩尔分数比大于 1 时,所形成的磷酸镁为水溶性的  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,不能够达到良好的固化效果。所以为保证涂料能够在常温下固化,则需要  $\text{P}/(\text{Al}+\text{Mg})$  小于 1<sup>[57]</sup>。另一方面,由于氧化镁活性高,与磷酸盐反应剧烈,控制不当容易生成疏松多孔组织,在实际使用过程中要缓慢、分

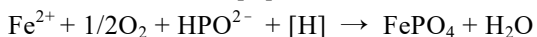
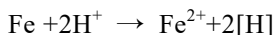
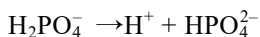
批次将氧化镁加入至涂料中。

当涂料中加入氧化铬作为固化剂时,在加热过程中,六价铬盐被涂料中的铝粉还原,转变为三价铬盐<sup>[58]</sup>,反应过程为:

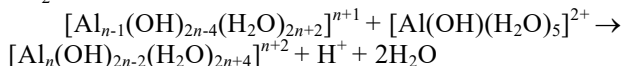
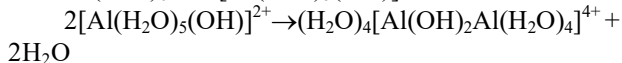


这就造成了涂料中  $\text{H}^+$  大量减少而金属阳离子增多,涂料由酸性转变为中性,使得其中易溶于水的酸性磷酸二氢盐转变为不溶于水的中性磷酸正盐,同时易溶于水的六价铬盐转变为不溶于水的三价铬盐,最终使涂料得以固化。王政阅<sup>[59]</sup>通过对比研究磷酸铝和磷酸铝铬粘结剂的低温固化机理,发现铬的添加能够加速磷酸铝的脱水聚合,在低温下,  $\text{Cr}^{3+}$  与配位体  $\text{H}_2\text{O}$  分子发生络合,降低了磷酸铝盐合物中结晶水的结合能,同时促进非晶结构的形成,降低了相变过程的应力和应变,提高了体系的稳定性。

四川大学王世华等人针对磷酸铝涂料在钢铁基体上常温固化的现象,认为磷酸盐的固化分为高温阶段的缩聚交联反应和低温阶段的“磷化-水解”成膜反应<sup>[60]</sup>。所谓“磷化-水解”成膜包括了钢表面的磷化反应和铝离子的水解缩聚反应。首先,酸性涂料中电离出的  $\text{H}^+$  与钢中  $\text{Fe}$  反应生成  $\text{Fe}^{2+}$ , 之后与磷酸根离子形成  $\text{FePO}_4$  膜层,具有难溶于水、硬度高、结合力强的特点。反应过程如下所示:



同时,涂料中聚合的磷酸铝与生成的水作用而解聚,解聚过程中产生的活性磷酸根离子再次与钢铁表面发生磷化反应,生成难溶性膜层。由于磷酸与钢铁基体的持续性反应,使得涂料中的氢离子浓度降低,pH 值升高。当 pH 值为 5 时,铝离子会发生水解缩聚。具体反应式如下:



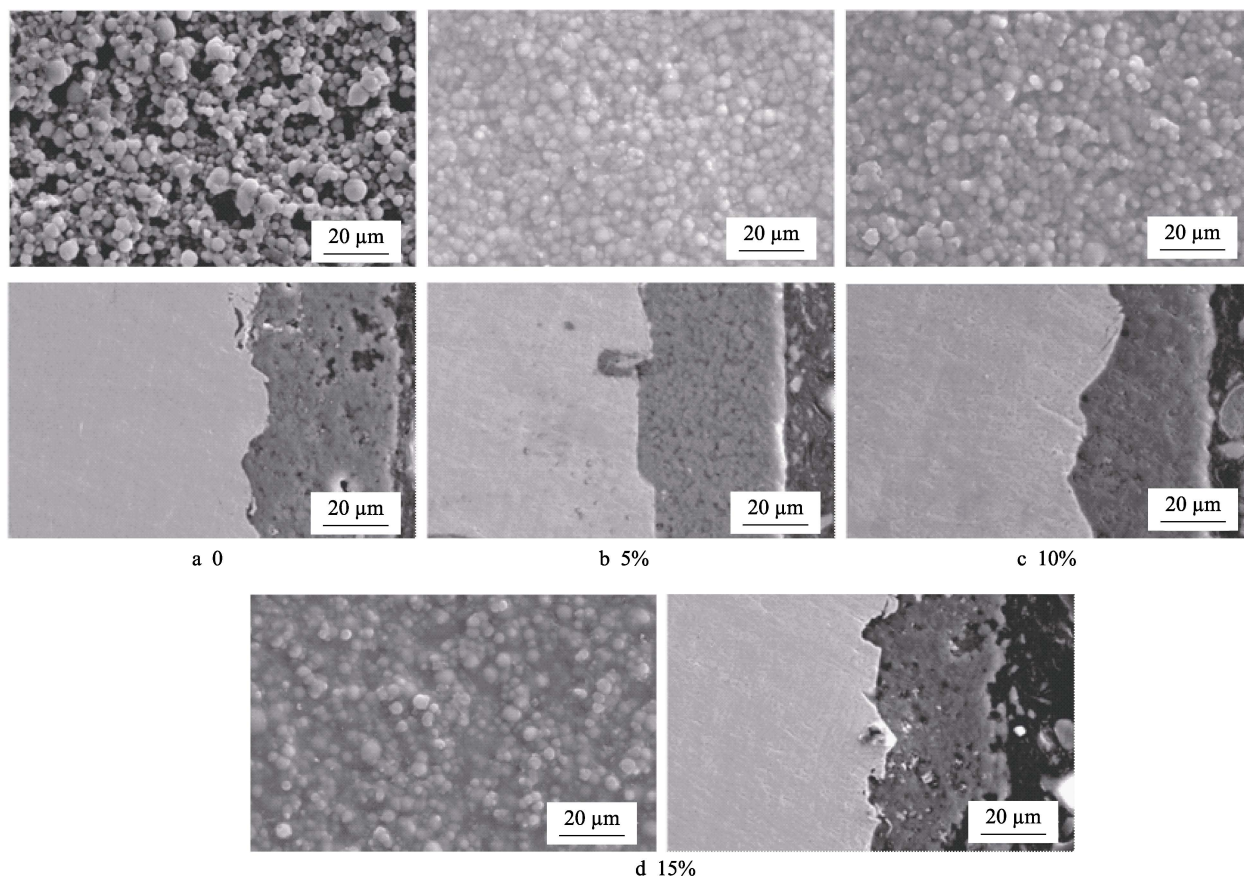
### 3 涂层改性研究

磷酸盐涂层在使用过程中也存在着局限性,如涂料的固化温度偏高,一般需在 300 °C 左右进行较长时间固化成形后才能够投入使用,这就大大限制了其使用范围。因此,降低涂层的固化温度和时间是促进磷酸盐涂层大范围应用的一项技术难题。赵全玺等人将液态醇和液态酮添加至磷酸盐粘结剂中,一方面液态醇减缓了粘结剂中酸性磷酸盐与骨料(铝或锌粉)的反应速度,使得涂料更易保存,另一方面液态酮加

速了溶剂的挥发速度,使得涂料能够在常温下进行固化。同时,改性后的磷酸铝涂层具有优良的耐腐蚀性能,采用划痕盐雾腐蚀方法进行测试,基体金属能够保持 1000 h 以内不发生腐蚀<sup>[61]</sup>。

由于磷酸盐本身所具有的脆性特点,不适用于服役环境中存在着交变载荷或者热应力作用的情况,众多学者对其开展了一系列力学性能改性研究。Hall 等人<sup>[13]</sup>将三磷酸钠、硼酸以及硼砂等作为缓凝剂加入至磷酸镁中,可以提高涂料的杨氏模量和抗弯强度等性能。Troszynski<sup>[62]</sup>提出了一种采用溶胶-凝胶的方法来降低涂料表面孔隙率,进而提高了涂料的韧性。Shifeng Deng 等<sup>[63]</sup>将甲基三乙氧基硅烷(MTEOS)在磷酸铝中水解制备磷酸铝/有机硅的有机-无机杂化树脂材料,结果发现有机组分的加入显著改善了磷酸铝涂料的力学性能。当 MTEOS 的质量分数为 5% 时,材料的抗弯强度即可由 45 MPa 提高至 116 MPa。Yulong 等人<sup>[64]</sup>将硅氧烷添加至磷酸铝铬粘接剂中对其进行改性,发现两者反应后能够形成 P—O—Si 键,进而提高了涂料固化后的韧性。

将硅溶胶添加至磷酸盐涂料中对其进行改性也是目前研究的一个重要方向。硅溶胶是纳米级的  $\text{SiO}_2$  颗粒分散在水或其他溶剂中形成的乳液<sup>[65]</sup>,在其表面含有大量的水和羟基等活性基团,可以与磷酸盐通过活性羟基基团交联而形成网状结构<sup>[66]</sup>,提高涂料的稳定性。同时,硅溶胶可以在室温下成膜,所形成的膜层可当作磷酸盐固化结晶的形核中心,降低涂料固化所需能量,使其固化温度降低。研究发现硅溶胶的加入不仅能够提高固化后涂层的表面质量,降低涂层固化温度,而且能够提高涂层的耐蚀性能。史述宾发现硅溶胶加入磷酸铝涂层后,涂层能够在 180 °C 完全固化<sup>[67]</sup>。翁宣等人<sup>[68]</sup>研究了硅溶胶含量对磷酸铝涂料固化后涂层质量的影响规律,发现单一磷酸铝涂料固化后存在裂纹、气孔等缺陷;而加入硅溶胶后,缺陷逐渐减少,直至所加入硅溶胶质量分数达到 10% 时,能够获得无裂纹、气孔等缺陷的涂层;随着硅溶胶质量分数再提高,缺陷会再次出现,如图 5 所示。硅溶胶的添加之所以能够提高涂层的质量,这是因为  $\text{SiO}_2$  表面含有的水和羟基等活性基团,与磷酸盐活性羟基基团相交联<sup>[69]</sup>,更易形成网状大分子,涂层稳定性和粘接强度提高。此外,硅溶胶低温成膜与磷酸盐高温成膜相结合,有效消除了单一成膜易出现的收缩气泡现象<sup>[70]</sup>。当硅溶胶过量时,加热过程中硅溶胶体积收缩比磷酸盐大,导致裂纹的出现。同时,硅溶胶与基体间的结合力弱,过量硅溶胶降低了涂层与基体间的结合力,从而降低了涂层的连续性和一致性<sup>[67]</sup>。添加硅溶胶的磷酸盐涂料使得腐蚀电位正移,电流密度降低,有效提高了涂料的耐蚀性能<sup>[68]</sup>。

图 5 不同硅溶胶含量涂层表面形貌和截面形貌<sup>[68]</sup>Fig.5 Surface and cross-sectional morphology of coatings with different contents of silica sol<sup>[68]</sup>

## 4 结语

磷酸盐涂料作为无机涂料的重要组成部分,具有粘接强度高、耐高温耐腐蚀性能优异、制备工艺简单以及应用范围广等诸多优点,在现代工业生产中发挥着重要作用,同时也获得越来越多研究者的关注。粘接剂的制备以及固化剂的选择是涂料成膜质量的关键性因素,骨料的加入可根据使用环境和服役工况进行灵活调整。目前,研究者们已基本掌握了磷酸盐涂料的制备工艺与成膜机理,在改性处理方面也取得了巨大进步,大大拓宽了涂料在各领域的应用。

然而,磷酸盐涂料在使用过程中仍然存在着一定的局限性,如内聚强度较低、脆性大、固化温度高、耐酸碱性能有待提高等问题亟待解决,导致涂料的实际服役时间远小于设计寿命。选用合适的固化剂和添加剂,实现磷酸盐材料的相变可控并对现有涂料进行改性,解决磷酸盐涂料所具有的脆性、裂纹、气孔等缺陷,发展有机-无机复合涂层,将会是现阶段攻关研究的重点。同时,对于磷酸盐涂料固化机理的认知明显落后于涂料的研发,缺乏涂装工艺与升温制度对固化成膜表面质量影响的研究,导致涂料使用过程中容易出现质量缺陷。深入粘接剂反应机理的研究,进而指导涂料合成工艺的优化,提高固化后的表面质

量、粘接强度以及服役性能,是目前急需解决的难题。此外,开发常温条件下自然固化、易于保存、方便涂装的合理配方仍然是磷酸盐涂料所面临的一大挑战。

综合看来,磷酸盐涂料朝着高服役性能、多功能用途、环境友好的方向发展,适用于极端环境下的涂料也有着广阔的应用前景,开发环保型、功能性、专业型的磷酸盐涂料将会是今后科研工作者们努力的方向。

## 参考文献:

- [1] ROTHON R. Solution-deposited metal phosphate coatings[J]. Thin solid films, 1981, 77(1/3): 149-154.
- [2] APANASEVICH N, SOKAL A, LAPKO K, et al. Phosphate ceramics-carbon nanotubes composites: Liquid aluminum phosphate vs solid magnesium phosphate binder [J]. Ceramics international, 2015, 41(9): 12147-12152.
- [3] LEIVO E, VIPPOLA M, SORSA P, et al. Wear and corrosion properties of plasma sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  coatings sealed by aluminum phosphates[J]. Journal of thermal spray technology, 1997, 6(2): 205-210.
- [4] VIPPOLA M, KER NEN J, ZOU X, et al. Structural characterization of aluminum phosphate binder[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(7): 1834-1836.
- [5] 陈正中, 王晨. 无机磷酸盐胶粘剂的研究进展[J]. 化工

- 中间体, 2009(4): 12-14.  
CHEN Zheng-zhong, WANG Chen. Development and application of inorganic phosphate adhesive[J]. Chemical intermediate, 2009, 5(4): 12-14.
- [6] GITZEN W, HART L, MACZURA G. Phosphate-bonded alumina castables: Some properties and applications[J]. *Materiales de construcción*, 2016, 35(6): 217-223.
- [7] 胡连成, 黎义. 俄罗斯航天透波材料现状考察[J]. *宇航材料工艺*, 1994, 24(1): 48-52.  
HU Lian-cheng, LI Yi. Investigation on the status quo of Russian aerospace materials[J]. *Aerospace materials and technology*, 1994, 24(1): 48-52.
- [8] 刘继江, 刘文彬, 王超, 等. 磷酸盐基胶粘剂的研究与应用[J]. *化工科技*, 2007, 15(1): 55-58.  
LIU Ji-jiang, LIU Wen-bin, WANG Chao, et al. Development and application of phosphate matrix binder[J]. *Science & technology in chemical industry*, 2007, 15(1): 55-58.
- [9] FANG K, CHEN Y F, ZHANG S C, et al. The effect of particle size of expandable graphite on the properties of an expandable thermal insulation material[J]. *Key engineering materials*, 2016, 697: 441-444.
- [10] CHEN D, HE L, SHANG S. Study on aluminum phosphate binder and related  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC ceramic coating[J]. *Materials science and engineering: A*, 2003, 348(1/2): 29-35.
- [11] VIPPOLA M, AHMANIEMI S, KER NEN J, et al. Aluminum phosphate sealed alumina coating: characterization of microstructure[J]. *Materials science and engineering: A*, 2002, 323(1/2): 1-8.
- [12] COLORADO H, HIEL C, HAHN H. Chemically bonded phosphate ceramics composites reinforced with graphite nanoplatelets[J]. *Composites part A: Applied science and manufacturing*, 2011, 42(4): 376-384.
- [13] HALL D A, STEVENS R, EL-JAZAIRI B. The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar[J]. *Cement and concrete research*, 2001, 31(3): 455-465.
- [14] 陈孜, 张雷, 周科朝. 磷酸盐基耐高温无机胶黏剂的研究进展[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2009, 14(2): 74-82.  
CHEN Zi, ZHANG Lei, ZHOU Ke-chao. Research progress of phosphate inorganic binder for high temperature resistance[J]. *Materials science and engineering of powder metallurgy*, 2009, 14(2): 74-82.
- [15] DING Z, DAI J G, MUNER S. Study on an improved phosphate cement binder for the development of fiber-reinforced inorganic polymer composites[J]. *Polymers*, 2014, 6(11): 2819-2831.
- [16] WANG L, YU I K M, TSANG D C W, et al. Upcycling wood waste into fibre-reinforced magnesium phosphate cement particleboards[J]. *Construction and building materials*, 2018, 159: 54-63.
- [17] 周序洋, 杨建明, 王进. 新型无机胶黏剂——磷酸镁胶结材料的研究进展[J]. *四川建筑科学研究*, 2012, 38(6): 239-244.  
ZHOU Xu-yang, YANG Jian-ming, WANG Jin. Research progress of new inorganic binders—magnesium phosphate cementing materials[J]. *Sichuan building science*, 2012, 38(6): 239-244.
- [18] VOLCEANOV E, GEORGESCU M, VOLCEANOV A, et al. Zirconium phosphate binder for periclase refractories[J]. *Key engineering ceramics*, 2002, 206: 1677-1680.
- [19] 孙寅, 霍冀川, 雷永林. 磷酸铬铝粘结剂的制备及其热处理中的相变[J]. *材料导报*, 2011(20): 102-105.  
SUN Yin, HUO Ji-chuan, LEI Yong-lin. Preparation of chromium-aluminum-phosphate binder and phase evolution during heat treatment[J]. *Materials reports*, 2011(20): 102-105.
- [20] CHEN N, GAO S, HUO J, et al. Studies on high-temperature thermal transformation and dielectric property of aluminum-chromium phosphates[J]. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2014, 116(2): 875-879.
- [21] HE L, CHEN D, SHANG S. Fabrication and wear properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC ceramic coatings using aluminum phosphate as binder[J]. *Journal of materials science*, 2004, 39(15): 4887-4892.
- [22] CHIOU J M, CHUNG D. Improvement of the temperature resistance of aluminium-matrix composites using an acid phosphate binder[J]. *Journal of materials science*, 1993, 28(6): 1447-1470.
- [23] TRICOT G, COILLLOT D, CRETON E, et al. New insights into the thermal evolution of aluminophosphate solutions: A complementary XRD and solid state NMR study [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(6): 1135-1141.
- [24] LI Y Z, CHEN G C, ZHU S Z, et al. Preparation of an aluminium phosphate binder and its influence on the bonding strength of coating[J]. *Bulletin of materials science*, 2019, 42(5): 200.
- [25] ETI E, HALL W. Control of premature hardening in phosphate-bonded high-alumina refractory compositions[J]. *American Ceramic Society bulletin*, 1971, 50(7): 604.
- [26] KINGERY W D. Fundamental study of phosphate bonding in refractories II. Cold setting properties[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1950, 33(8): 242-246.
- [27] FERNANDO J, CHUNG D. Improving an alumina fiber filter membrane for hot gas filtration using an acid phosphate binder[J]. *Journal of materials science*, 2001, 36(21): 5079-5085.
- [28] 杨保平, 丁勇, 易戈文, 等. 磷酸盐基耐高温粘结涂层的性能及功能填料对其性能的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2011, 29(3): 346-350.  
YANG Bao-ping, DING Yong, YI Ge-wen, et al. Properties of phosphate based high temperature coatings and the effects of functional fillers[J]. *Journal of materials science and engineering*, 2011, 29(3): 346-350.
- [29] LAU A, KUK J, FRANSON K. Phosphate-binding capacities of calcium and aluminum formulations[J]. *The International journal of artificial organs*, 1998, 21(1): 19-22.
- [30] 田帅, 霍冀川, 雷永林, 等. ZnO 及填料对磷酸铬铝基复合材料性能的影响[J]. *功能材料*, 2013, 44(7): 979-987.  
TIAN Shuai, HUO Ji-chuan, LEI Yong-lin, et al. The influence of zinc oxide and fillers on the properties of aluminum-chromium-phosphate matrix composite[J]. *Journal*



- of functional materials, 2013, 44(7): 979-987.
- [31] KIM D P, WOO H G, HA H, et al. Fabrication and properties of thermal insulating glass fiber reinforced composites from low temperature curable polyphosphate inorganic polymers[J]. Composites science and technology, 2003, 63(3/4): 493-499.
- [32] HONG L, HAN H, HA H, et al. Development of Cr-free aluminum phosphate binders and their composite applications[J]. Composites science and technology, 2007, 67(6): 1195-1201.
- [33] 傅敏, 狄志刚, 朱晓丰, 等. 无铬环保磷酸盐基高温防腐涂料[J]. 涂料工业, 2010, 40(12): 49-52.  
FU Min, DI Zhi-gang, ZHU Xiao-feng, et al. Chromium-free environmental friendly phosphate-based high temperature anticorrosion coatings[J]. Paint & coatings industry, 2010, 40(12): 49-52.
- [34] 李良锋, 吕福特, 马雪, 等. 固化剂对磷酸盐粘结剂固化行为的影响研究[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(5): 1311-1316.  
LI Liang-feng, LV Fu-te, MA Xue, et al. Study on effects of curing agents on curing behavior of phosphate binder[J]. Journal of synthetic crystals, 2014, 43(5): 1311-1316.
- [35] 鲍光辉. 磷酸盐胶粘涂层制备及结合性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2007.  
BAO Guang-hui. Study on preparation and bonded performance of adhesive coating[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2007.
- [36] 徐三强. 常温自固化无机磷酸盐防腐蚀涂层的制备及性能研究[D]. 海南: 海南大学, 2015.  
XU San-qiang. Study on self-curing inorganic phosphate anticorrosive coating at ambient-temperature[D]. Hainan: Hainan University, 2015.
- [37] 徐三强, 丁春华, 汪国庆, 等.  $\text{MgO}@\text{SiO}_2$  固化无机磷酸盐防腐蚀涂层材料的制备与研究[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(10): 972-977.  
XU San-qiang, DING Chun-hua, WANG Guo-qing, et al. Preparation and research of an inorganic phosphate anticorrosive coating with  $\text{MgO}@\text{SiO}_2$  curing agent[J]. Corrosion and protection, 2015, 36(10): 972-977.
- [38] KONG H, HAN H G. Enhancement of tribological properties of metal phosphate composite coatings with the addition of tin[J]. Wear, 2015, 338/339: 22-26.
- [39] JIA Y, WAN H, CHEN L, et al. Effects of phosphate binder on the lubricity and wear resistance of graphite coating at elevated temperatures[J]. Surface and coatings technology, 2017, 315: 490-497.
- [40] NORTON B. Facets of anti-corrosive coating technology[J]. Anti-corrosion methods and materials, 1995, 42(6): 28-29.
- [41] 王云鹏, 李淑琴, 陈小虎, 等. 含铝磷酸盐防腐涂层的制备与性能[J]. 机械工程材料, 2016, 40(10): 42-45.  
WANG Yun-peng, LI Shu-qin, CHEN Xiao-hu, et al. Preparation and property of anti-corrosion aluminum containing phosphate coating[J]. Materials for mechanical engineering, 2016, 40(10): 42-45.
- [42] 梁海聪, 谷坤明, 邓远名, 等. 锌对磷酸铝粘结剂及涂层防腐性能的影响[J]. 材料保护, 2018, 51(9): 19-24.  
LIANG Hai-cong, GU Kun-ming, DENG Yuan-ming, et al. Influence of zinc on aluminum phosphate binder and corrosion resistance of its coating[J]. Materials protection, 2018, 51(9): 19-24.
- [43] 唐裕华, 宋玉强. 新型磷酸盐防腐涂层材料[J]. 化工冶金, 1994, 15(2): 167-171.  
TANG Yu-hua, SONG Yu-qiang. The novel anti-corrosion coming material of phosphate[J]. Chemical metallurgy, 1994, 15(2): 167-171.
- [44] 冯莉, 段慎修, 刘辉. 磷酸盐耐热涂料的研制[J]. 涂料工业, 2002, 32(8): 14-16.  
FENG Li, DUAN Shen-xiu, LIU Hui. Development of phosphate heat resistant coatings[J]. Paint & coatings industry, 2002, 32(8): 14-16.
- [45] WAN F, LUO F, WANG H, et al. Effects of carbon black (CB) and alumina oxide on the electromagnetic-and microwave-absorption properties of SiC fiber/aluminum phosphate matrix composites[J]. Ceramics international, 2014, 40(10): 15849-15857.
- [46] 赵强. 磷酸盐涂层材料的改性和应用研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.  
ZHAO Qiang. Study on modification and application of phosphate coatings material[D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.
- [47] 徐峰, 邹侯招, 储健. 环保型无机涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.  
XU Feng, ZOU Hou-zhao, CHU Jian. Environmentally friendly inorganic coating[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [48] 杨康, 王国志, 王志强, 等. 水基含铝耐高温防腐蚀涂料[J]. 现代涂料与涂装, 2006, 9(7): 9-11.  
YANG Kang, WANG Guo-zhi, WANG Zhi-qiang, et al. Aluminium contained high-temperature anti-corrosive waterborne coatings[J]. Modern paint and finishing, 2006, 9(7): 9-11.
- [49] 郭怀才. 水性磷酸盐系铝基金属微粉涂层制备与涂装工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.  
GUO Huai-cai. Preparation and coating process of aluminum based micro-particles metal waterborne phosphate coating[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015.
- [50] 党建伟, 王胜民, 郭怀才, 等. 掺杂纳米  $\text{TiO}_2$  对水性铝基金属微粉涂层的影响[J]. 材料保护, 2017, 50(2): 29-32.  
DANG Jian-wei, WANG Sheng-min, GUO Huai-cai, et al. Effect of doped nano- $\text{TiO}_2$  on properties of waterborne aluminum based micro-particle metal coating[J]. Materials protection, 2017, 50(2): 29-32.
- [51] 李秀丽. 无机磷酸盐铝粉涂料研究进展[J]. 广东化工, 2016, 43(17): 106.  
LI Xiu-li. Research progress on inorganic phosphate aluminum powder coating[J]. Guangdong chemical industry, 2016, 43(17): 106.
- [52] 陈孜, 张雷, 周科朝. 磷酸盐基耐高温无机胶黏剂的研究进展[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2009, 14(2): 74-82.  
CHEN Zi, ZHANG Lei, ZHOU Ke-chao. Research progress of phosphate inorganic binder for high temperature resistance[J]. Materials science and engineering of pow-



- der metallurgy, 2009, 14(2): 74-82.
- [53] 村田友昭. 耐热耐水性无机质涂料[J]. 涂装涂料, 1978, 8(299): 37-42.  
MURATA Yusuke. Heat resistant and water resistant inorganic coating[J]. Coating paint, 1978, 8(299): 37-42.
- [54] 王政阅. 磷酸盐耐热涂层的制备及固化机理的研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.  
WANG Zheng-yue. Preparation of phosphate heat-resisting coatings and study of curing mechanism[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [55] 杨文冬, 黄剑锋, 曹丽云, 等. 磷酸铝的制备及其应用[J]. 无机盐工业, 2009, 41(4): 1-3.  
YANG Wen-dong, HUANG Jian-feng, CAO Li-yun, et al. Preparation and application of aluminum phosphate[J]. Inorganic chemicals industry, 2009, 41(4): 1-3.
- [56] 张振兴, 张彦彬. 材料级磷酸二氢铝的生产与应用[J]. 化工时刊, 2011, 25(9): 20-22.  
ZHANG Zhen-xing, ZHANG Yan-bin. Production and application of aluminum phosphate dihydrogen of material grade[J]. Chemical industry times, 2011, 25(9): 20-22.
- [57] 唐红艳, 王继辉, 肖永栋, 等. 一种新型无机耐烧蚀复合材料固化机理的研究[J]. 宇航材料工艺, 2005, 35(4): 25-28.  
TANG Hong-yan, WANG Ji-hui, XIAO Yong-dong, et al. Study on curing mechanism of new inorganic ablative-resistant composites[J]. Aerospace materials & technology, 2005, 35(4): 25-28.
- [58] 王青, 裴政, 童鹤, 等. 达克罗涂层技术进展研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2013, 36(2): 138-142.  
WANG Qing, PEI Zheng, TONG He, et al. Research progress in dacromet coating technique[J]. Ordnance material science and engineering, 2013, 36(12): 138-142.
- [59] 王政阅, 徐明霞, 梁辉, 等. 磷酸铝铬粘结剂固化机理的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(A01): 565-568.  
WANG Zheng-yue, XU Ming-xia, LIANG Hui, et al. Studies on the curing mechanism of aluminum-chromium-phosphate binder[J]. Rare metal materials and engineering, 2008, 37(A01): 565-568.
- [60] 王世华, 杨宗懿, 黄小毅. 常温固化型磷酸盐耐热涂料的研制[J]. 材料保护, 2001, 34(12): 25-27.  
WANG Shi-hua, YANG Zong-yi, HUANG Xiao-yi. Study of phosphate heat-resisting coating solidifying in ambient temperature[J]. Journal of materials protection, 2001, 34(12): 25-27.
- [61] 赵全玺. 无机磷酸盐涂料: 中国, CN98111948. 4[P]. 1999-10-20.  
ZHAO Quan-xi. Inorganic phosphate coating: China, CN98111948. 4[P]. 1999-10-20.
- [62] TROCZYNSKI T, YANG Q. Process for making chemically bonded sol-gel ceramics: U S, WO2000CA01010 [P]. 2001-03-08.
- [63] DENG S, WANG C, ZHOU Y, et al. Preparation and properties of aluminum phosphate/organosilicon resin organic-inorganic hybrid materials and fiber reinforced composites[J]. Materials science and engineering: A, 2008, 477(1/2): 96-99.
- [64] JIA Y L, CHEN L, FENG X Z, et al. Tribological behavior of molybdenum disulfide bonded solid lubricating coatings cured with organosiloxane-modified phosphate binder[J]. RSC advances, 2015, 5(85): 69606-69615.
- [65] 段晓娜, 孙羊羊, 张海红, 等. 硅溶胶的研究进展及应用[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(4): 836-840.  
DUAN Xiao-na, SUN Yang-yang, ZHANG Hai-hong, et al. Research progress and application of silica sol[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(4): 836-840.
- [66] PHAN T T, BENTISS F, JAMA C. Structural and anti-corrosion performance characterization of phosphosilicate sol-gel coatings prepared from 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate and bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate[J]. Progress in organic coatings, 2015, 89: 123-131.
- [67] 史述宾, 戴雷, 周楠, 等. 硅溶胶改性磷酸盐无机涂料制备及其防腐性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2017, 29(1): 48-52.  
SHI Shu-bin, DAI Lei, ZHOU Nan, et al. Preparation and anti-corrosion properties of phosphate inorganic coating modified by silica sol[J]. Corrosion science and protection technology, 2017, 29(1): 48-52.
- [68] 翁宣, 秦真波, 周潼, 等. 硅溶胶对无机磷酸铝涂料防腐性能的影响[J]. 涂料工业, 2018, 48(5): 7-13.  
WENG Dan, QIN Zhen-bo, ZHOU Tong, et al. Effect of silica sol on corrosion resistance of aluminum phosphate composite coatings[J]. Paint & coatings industry, 2018, 48(5): 7-13.
- [69] MORRIS J H, PERKINS P G, ROSE A E, et al. Interaction between aluminium dihydrogen phosphate and quartz[J]. Journal of applied chemistry and biotechnology, 1976, 26(1): 385-390.
- [70] 田华. 硅溶胶的制备及其铝改性的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学. 2008.  
TIAN Hua. Study on preparation and modification of silica sol by aluminium salt[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2008.
- [71] 史述宾, 戴雷, 周楠, 等. 氧化石墨烯对磷酸盐无机涂料防腐性能的影响[J]. 涂料工业, 2016, 46(9): 1-6.  
SHI Shu-bin, DAI Lei, ZHOU Nan, et al. Effects of graphene oxide on corrosion resistance of phosphate inorganic coatings[J]. Paint & coatings industry, 2016, 46(9): 1-6.
- [72] WAN F, LUO F, ZHOU Y, et al. A glass coating for SiC fiber reinforced aluminum phosphate matrix ( $\text{SiC}/\text{AlPO}_4$ ) composites for high-temperature absorbing wave applications[J]. Surface and coatings technology, 2015, 264: 9-16.
- [73] 崔韶丽. 稀土改性磷酸铝透波材料的制备及性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2014.  
CUI Shao-li. Study on synthesis and properties of rare earth modified chromium-aluminum-phosphate wave-transparent materials[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2014.