

研究综述

无机磷酸盐基复合涂层在表面防护技术中的研究现状及应用进展

张定军¹, 鲜彦博^{1,2}, 马彦军^{2,3}, 赵志成^{2,3},
吴葵平², 陈磊², 周惠娣², 陈建敏²(1.兰州理工大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050; 2.中国科学院兰州化学物理研究所
固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 3.中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 无机磷酸盐基复合涂层因其优异的耐高温、耐核/空间辐照及良好的特殊介质相容性等优点, 被广泛应用于航空航天等军工高技术及民用工业领域。从不同种类及半径大小的金属离子制备得到的不同结构的粘结剂出发, 详细介绍了无机磷酸盐基复合涂层的种类, 对无机磷酸盐基粘结剂的粘结性能、耐热性能和储存稳定性进行了对比, 并对其各自的优缺点进行了概述。详细总结了无机磷酸盐基复合涂层在高温防护、腐蚀防护、润滑防护、空间耦合辐照及地面强辐射环境等相关领域的应用现状, 阐述了无机磷酸盐基复合涂层在不同使役条件下的防护机理。针对目前无机磷酸盐基复合涂层在不同领域应用时所面临的问题, 提出了进一步改进无机磷酸盐基复合涂层性能的一些技术手段和方法。特别地, 基于无机磷酸盐基复合涂层优异的抗辐射性能、耐高温性能, 良好的空间环境适应性以及耐候性等独特性能, 对无机磷酸盐基复合涂层在航空航天、武器装备和核技术等高技术产业表面防护中亟待解决的关键科学和技术问题进行了探讨, 并对其发展趋势进行了展望。

关键词: 磷酸盐基复合涂层; 耐高温; 润滑; 防腐蚀; 耐空间辐照

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)07-0068-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.07.009

Research Progress of Inorganic Phosphate-based Composite Coatings in the Surface Protection Fields

ZHANG Ding-jun¹, XIAN Yan-bo^{1,2}, MA Yan-jun^{2,3}, ZHAO Zhi-cheng^{2,3},
WU Yan-ping², CHEN Lei², ZHOU Hui-di², CHEN Jian-min²

(1.Department of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2.State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 3.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

ABSTRACT: Inorganic phosphate-based composite coatings are widely used in military high-tech fields of aerospace and civil

收稿日期: 2019-09-22; 修订日期: 2020-05-19

Received: 2019-09-22; Revised: 2020-05-19

基金项目: 国家自然科学基金 (51775533)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51775533)

通讯作者: 张定军 (1972—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为涂料以及功能高分子材料。邮箱: zhangdingjunlut@163.com

Corresponding author: ZHANG Ding-jun (1972—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: coatings and functional polymer materials. E-mail: zhangdingjunlut@163.com

引文格式: 张定军, 鲜彦博, 马彦军, 等. 无机磷酸盐基复合涂层在表面防护技术中的研究现状及应用进展[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 68-75.

ZHANG Ding-jun, XIAN Yan-bo, MA Yan-jun, et al. Research progress of inorganic phosphate-based composite coatings in the surface protection fields[J]. Surface technology, 2020, 49(7): 68-75.

industrial fields due to their excellent high-temperature resistance, nuclear/space-resistant irradiation and good compatibility with special media. The types of inorganic phosphate-based composite coatings were introduced in detail based on binders with different structures prepared by various metal ions of different types and radius sizes. Besides, the bonding properties, heat resistance and storage stability of inorganic phosphate-based adhesives were described and compared, and their respective advantages and weaknesses were outlined in detail. The current application of inorganic phosphate-based composite coatings in the field of high temperature protection, corrosion protection, lubrication protection, space coupling irradiation and ground strong radiation environment was comprehensively summarized. The protective mechanisms of inorganic phosphate-based composite coatings under different service conditions were also described. In view of the problems faced by the application of inorganic phosphate-based composite coatings in different fields, some technical means and methods to further improve the properties of inorganic phosphate-based composite coatings were proposed. In particular, considering the unique properties of inorganic phosphate-based composite coatings, such as excellent radiation resistance, high temperature resistance, good space environment adaptability and weather resistance, the key scientific and technical issues that need to be solved in the surface protection of high-tech industries like aerospace, weapons and nuclear technology were discussed, and their development trends were also prospected.

KEY WORDS: phosphate-based composite coatings; high-temperature resistance; lubrication; corrosion protection; anti-space irradiation

涂层是发展最早的材料表面防护技术之一, 其中, 粘结固体涂层发展较久, 其种类众多、功能繁杂, 主要组分为基础树脂、功能填料、辅助功能材料及分散溶剂等, 各组分的基本物理化学性质和组分间的相互作用(相容匹配、协同作用等), 对涂层性能起着决定性的作用。通常根据涂层的固化特性、功能特点以及粘结剂类型等, 对其进行分类。现有粘结固体涂层按其粘结剂的不同, 主要可分为有机涂层和无机涂层两类。其中有机涂层韧性和附着力较好, 但在面对高温、强辐射、空间辐照及特殊介质等苛刻环境工况条件时, 普遍存在寿命短, 甚至无法使用的缺陷^[1-3]。相反, 无机涂层由于其使用温度范围宽、化学性质稳定、抗辐射性能好及不易老化等优点, 被广泛应用于不同领域, 尤其是针对航空航天及民用工业领域中较为特殊环境条件下的表面防护, 如高低温、强辐射、空间环境以及液氧介质等。目前常用的无机涂层主要有硅酸盐、硼酸盐和磷酸盐等类型, 其中, 无机磷酸盐基涂层因其良好的粘接强度, 优异的热稳定性、化学稳定性以及环境友好性等特性, 备受人们青睐^[4-7], 是材料表面防护技术领域应用较为广泛的无机涂层种类之一。

1 磷酸盐粘结剂的种类及特性

磷酸自身不具备粘结性, 当磷酸中具有反应性的氢离子与金属氧化物(氢氧化物)接触时, 反应生成的磷酸盐粘结剂具有粘结性。如表 1 所示, 通常碱金属的原子半径越小, 所得到的基料磷酸键越强, 更容易获得三维连续的无定形结构^[8-9]。目前在表面防护涂层材料中, 比较常见的是基于 Zr、Mg、Al、Cr 等金属元素制备的磷酸盐粘结剂体系^[10]:

1) 磷酸锆粘结剂。主要用 $Zr(OH)_4$ 与 H_3PO_4 反应而制得。例如, ENIKO 等^[11]制备了用于方镁石耐火材料粘结的磷酸锆粘结剂, 该粘结剂表现出优异的耐热性能, 但其稳定性差, 不宜长期储存。

2) 磷酸铝粘结剂。主要通过 H_3PO_4 与 Al 的氧化物或氢氧化物反应获得。磷酸铝粘结剂的强度大、附着力好, 但其热稳定性比较差。陈嘉甫等^[12]考察了磷酸铝粘结剂在高温下的相变化, 研究表明, 磷酸铝粘结剂在不同温度区间发生不同的相变。这些相变的发生对磷酸铝粘结剂在高温状态下的使用有着不利的影响。

3) 磷酸铬粘结剂。该类粘结剂在固化过程中, 会形成具有一定强度和弹性模量的无定型网状骨架 $P_2O_5-Cr_2O_3$, 在温度达到 900 °C 时, 该无定型骨架才开始发生变化^[13], 表明该类粘结剂具有优良的热稳定性。

4) 磷酸铬铝粘结剂。磷酸铬铝粘结剂因为引入了 Cr^{3+} , 从而弥补了磷酸铝粘结剂热稳定性差的缺点。磷酸铬铝粘结剂具备贮存稳定性好、粘结性能强和使用温度高等优点。

5) 磷酸镁粘结剂。磷酸镁粘结材料由氧化镁和可溶性磷酸盐在酸性条件下反应制得^[14]。该磷酸镁粘结材料固化后表现出良好的耐酸碱腐蚀性、致密性和高强度等。磷酸镁粘结材料具有环境适应性强以及凝结时间短等优点, 主要用于土木工程修补、3D 打印技术及防火耐高温和生物医药等方面^[15-16]。

显然, 针对不同使用需求和实际工况, 可将不同金属离子作为原料制备粘结剂, 选择不同金属氧化物以及多组分间的复配, 来达到对磷酸盐基粘结剂附着力、韧性和热稳定等综合性能进行调控的目的, 从而满足实际应用需求。

表 1 金属阳离子大小与磷酸键强度的关系
Tab.1 Relation of cationic size to the strength of the phosphoric acid bond

Cation	Basicity	Ionic radius/nm	Phosphoric acid bond
Be ²⁺	Amphoteric	0.035	Strength increased
Al ³⁺	Amphoteric	0.051	Strength increased
Fe ³⁺	Weak base	0.064	Strength increased
Th ⁴⁺	Weak base	0.102	Strength decreased

磷酸盐涂层的粘结机理模型较多,但是目前公认的主要是机械嵌合作用力、分子间作用力和化学键综合作用的结果。在涂层被喷涂或涂覆之前,先对基底表面进行清洁处理,再通过砂纸打磨或喷砂等方式,使基底表面具有一定的粗糙度,增加粘结面积以及涂层与基底表面之间机械嵌合点,提高涂层的粘结性。在涂层涂覆的过程中,涂层中的粘结剂分子与基底表面接触,此时,粘结剂与基底之间形成的范德华力与氢键进一步提高了涂层的粘结性能。涂层在固化过程中脱水,缩聚形成 P—O—P 或 P—O—Me 的三维网状结构大分子 (Me:金属离子),这是涂层具有较好粘结能力的主要原因。

2 磷酸盐类涂层的主要应用领域

2.1 高温防护

高温防护涂层一般要求在 200 °C 以上的环境温度长期使用,其表面无起泡、剥落等现象,同时仍能保持良好的物理机械性能,以实现对基体材料的有效保护^[17]。磷酸盐基涂层和有机硅涂层均为常用的高温防护涂层,其中,磷酸盐基涂层具有有机硅涂层无法相比的优点,相较于有机硅耐热涂层,磷酸盐基涂

层耐温限度更高,且高温下不会产生挥发性物质^[18]。杨保平等人^[19]用 Al(OH)₃ 和 H₃PO₄ 作为原材料,合成了磷酸盐粘结剂,以石墨、二硫化钼以及铝粉作为填料,制备了磷酸盐复合涂层,研究表明,该复合涂层表现出良好的耐高温性能,同时,石墨的加入促进了磷酸盐粘结剂基体分子之间结晶水的去除,涂层中添加的铝粉被氧化为 Al₂O₃,并形成了 P—O—Al 的交联网状结构,涂层的热稳定性得到了进一步增强。He 等^[20]制备了耐磨耐、高温的磷酸盐基 Al₂O₃/SiC 陶瓷涂层,研究发现,粘结剂中 Al : P 之比位于 1.3 : 3~1.4 : 3 之间时,粘结剂性能最优,Al₂O₃ 与 SiC 的质量比为 2 : 3 且 Al₂O₃/SiC 填料与磷酸盐粘结剂配比为 1.7 : 1 时,涂层的耐磨耐热性能最佳。Hipedinger 等^[21]用高温煅烧过的 MgO 作为固化剂,Al₂O₃、SiO₂ 作为填料,磷酸或酸式磷酸盐作为基础粘结剂,制备得到了可在室温下固化的磷酸盐材料,将其在 1350 °C 煅烧 2 h,该磷酸盐材料仍具有优异的耐高温性能。肖泽辉等^[22]采用 Al(OH)₃ 和 H₃PO₄ 制备了磷酸铝粘结剂,并调控 Al : P 比在 1 : 3.1~1 : 3.2 时发现,磷酸铝粘结剂更易制备及存放,再加入一定尺寸的高铝矾土熟料耐火骨料,可得到耐磨性好、强度高的磷酸盐耐高温涂料。Liu 等^[23]采用 Al(OH)₃ 和 H₃PO₄ 反应制备了磷酸盐粘结剂,通过溶胶-凝胶法将传统的 ZnO 粉末和 T-ZnOw 晶须包裹在一层薄薄的 Al₂O₃ 层中,得到自制的 ZnO@Al₂O₃ 和 T-ZnOw@Al₂O₃ 核壳结构固化剂,最后加入铝作为功能填料,制备了磷酸盐耐高温防护涂层,其中,ZnO@Al₂O₃ 和 T-ZnOw@Al₂O₃ 在固化过程中表现出缓释作用,使得涂层在相对较低的固化温度下,数十分钟内就固化,缓释作用机理如图 1 所示。薄层的 Al₂O₃ 抑制了固化剂 ZnO 与磷酸盐直接接触,使得 Zn²⁺ 缓慢释放。此外,Al₂O₃ 也提高

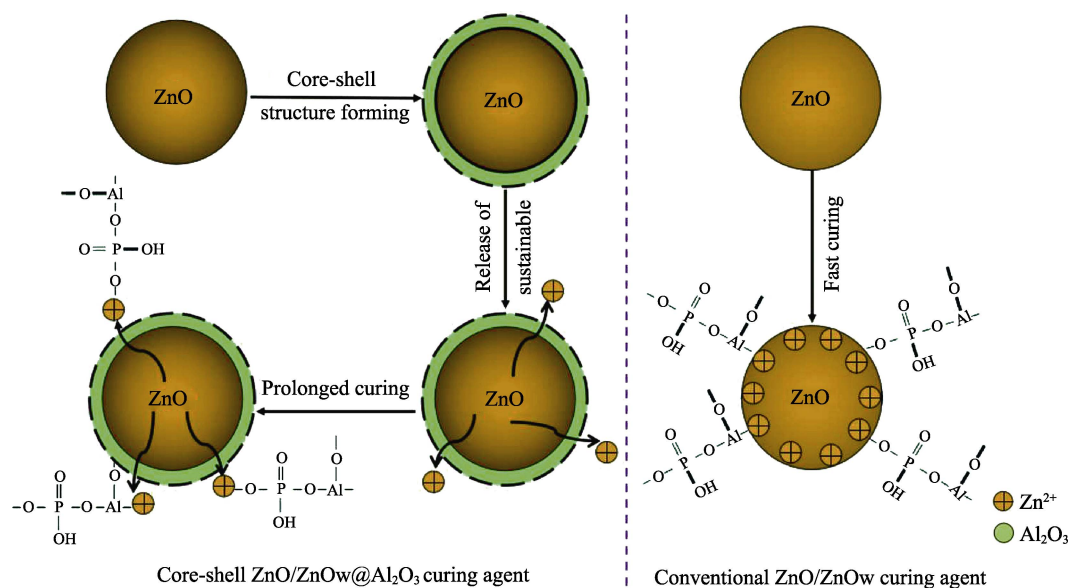


图 1 ZnO/T-ZnOw@Al₂O₃ 核壳固化剂在固化过程中的作用示意图^[23]

Fig.1 Schematic diagram illustrating the role of the ZnO/T-ZnOw@Al₂O₃ core-shell curing agent in curing^[23]

了涂层的耐高温性能,该缓释作用有利于实际工况中的涂料涂装,而填料铝的加入改善了涂层在 800 °C 时的表面粗糙度和抗氧化性,使得涂层的高温防护性能进一步提高。

不难发现,无机磷酸盐基涂层在固化过程中,脱水缩聚形成 P—O—P 或 P—O—Me 的三维网状结构 (Me:金属离子),是其具有优异粘结性以及耐高温的主要原因。其中,部分填料 (如石墨) 的加入,使得磷酸盐粘结剂中的 P 与石墨形成了 P—O—C 和 P—C 化学键,提高了磷酸盐涂层的热稳定性,加入其他类型的填料 (如铝粉) 在涂层中被氧化为耐高温性能优异的氧化铝,进一步提高了涂层的高温防护性能。此外,磷酸盐粘结剂中官能团之间的氢键也进一步提高了其热稳定性,通过调节粘结剂组成结构以及不同填料的复配等因素,可实现磷酸盐基复合涂层在不同温度范围内的热稳定性。但随着使用温度的进一步升高,磷酸盐基粘结剂结构形式发生变化,导致涂层附着力、致密性及强度等物理机械性能下降,这极大地限制了其在更广阔领域的应用。

2.2 腐蚀防护

目前全世界 85% 的金属器件均采用涂层这一表面防护技术,来提高其腐蚀防护性能^[24-25]。磷酸盐基涂层因其优异的可复配性、良好的环境友好性以及成本低、涂覆工艺简单等诸多优势,在金属材料的防腐

蚀领域具有广泛的应用。Zhou 等^[26]在镁合金 AZ91D 表面制备了纳米 CeO_2 /磷酸盐复合涂层,纳米 CeO_2 /磷含量对涂层表面形貌的影响如图 2 所示。在 4.0 g/L 的纳米 CeO_2 处理液中形成的纳米 CeO_2 /磷酸盐复合涂层,其表面形成了立方晶体团簇,致密性较好,孔隙率较低,防腐性能最佳,研究发现,涂层中纳米粒子的晶粒细化和弥散强化,是提高合金耐腐蚀性能的关键。潘儒杰等^[27]利用磷酸二氢铝、氧化镁、氧化锌、铬酸镁、聚四氟乙烯、锌粉以及铝粉作为原材料,制备得到含 Zn-Al 的磷酸盐防腐涂层,在 35 °C、腐蚀介质为 5 g/L 的氯化钠的中性盐雾箱中试验 1000 h 后,涂层表面无明显变化,表现出了优异的防腐性能。涂层在腐蚀过程中对基体的防护机理主要为,低自腐蚀电位金属粉的牺牲阳极作用以及腐蚀产物的屏蔽保护作用。卢毅等^[28]用 H_3PO_4 、 CrO_3 、 Al_2O_3 、 MgO 以及球形铝粉为原料,制备了磷酸盐复合涂层,10 次室温~500 °C 的热循环后,涂层表面依旧光滑,无起泡、裂纹等现象,并且经过 2000 h 盐雾试验后,涂层表面无明显变化,该复合涂层展现出了优异的耐高温及防腐性能。熊桂荣等^[29]制备研究了富含锌的 TW-208 无机磷酸盐防腐涂层,发现该涂层耐海水、盐水以及大多数有机溶剂,且机械性能出色,与基底的附着好。其中,锌粉不仅与涂层中的磷酸盐和固化剂反应,还可与金属基底反应,促进了涂层与基体的界面结合能力。该涂层在满足无机磷酸盐防腐涂料技

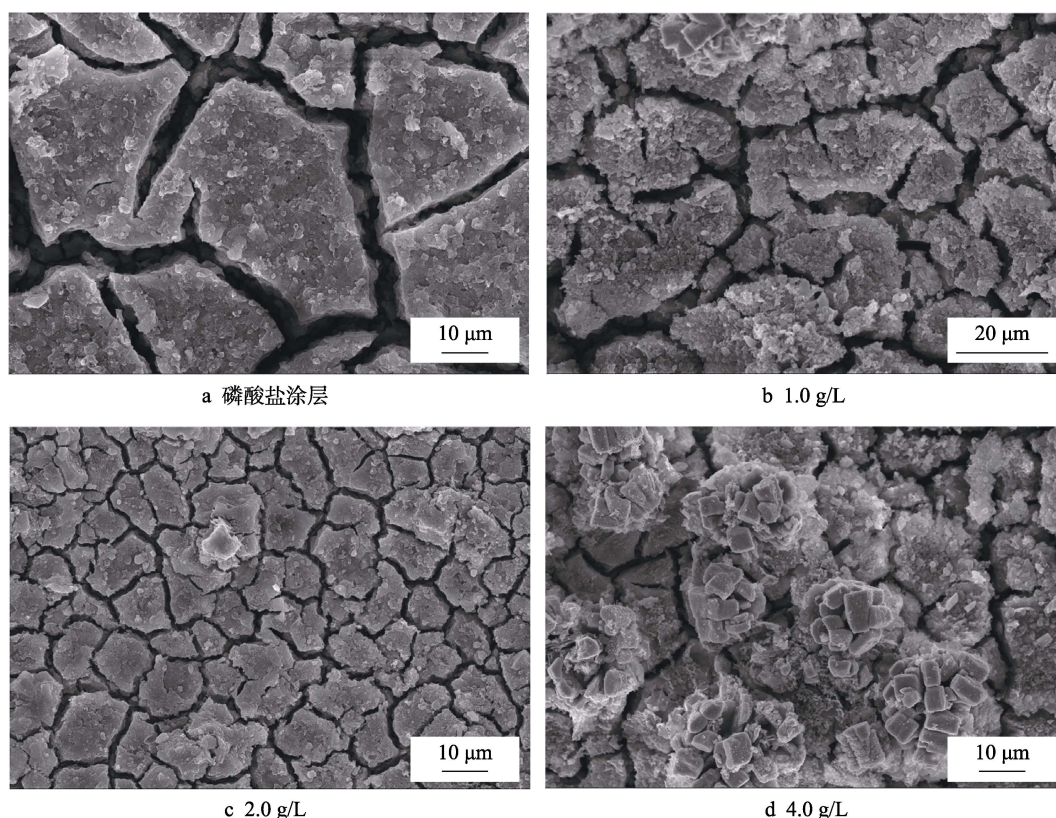


图 2 不同条件下制备得到的纳米 CeO_2 /磷酸盐涂层表面 SEM 形貌^[26]

Fig.2 Surface SEM morphologies of nano CeO_2 -P coating formed under different conditions^[26]: a) P coating

术指标的同时,更进一步提高了综合性能,且能在常温至零下 35 ℃ 的自然条件下干燥成膜,拓宽了实际应用范围。Arthanareeswaria 等^[30]在低碳钢上的磷酸锌涂层中加入纳米 ZnO 后发现,纳米 ZnO 的加入使得涂层结晶更为出色,对基体的保护作用更优异,并且涂层由片状晶体变为板状晶体,其结构更为致密,与基体的附着力更强,腐蚀防护性能更佳。Shibli 等^[31]采用浸涂的方式,在金属基底表面沉积了磷酸盐涂层,并通过加入纳米 TiO₂,提高涂层的涂漆性和耐腐蚀性。结果显示,纳米 TiO₂ 的加入减少了涂层中的孔隙,改善了涂层的晶体结构,使其表面更均匀,涂层的可加工性和耐腐蚀性得到增强。Hosseini^[32]采用循环伏安法(CV)在草酸溶液中实现了聚吡咯磷酸盐(PPy-P)涂层的沉积,在低碳钢上获得了粘附均匀的 PPy-P 涂层,研究了 PPy-P 涂层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为。研究发现,加入磷酸钠后的 PPy-P 涂层表面较纯聚吡咯涂层表面更光滑,且结构更为致密紧凑,PPy-P 涂层在被 NaCl 溶液腐蚀的过程中形成一层钝化膜,隔绝了腐蚀介质与基底的接触。董英豪等^[33]利用 MgO 与 KH₂PO₄ 反应,在碳钢表面制备了磷酸镁涂层,研究发现,磷酸镁涂层将基体的 R_p 值提高了两个数量,且可以保持较长时间,同时涂层中性盐雾试验 144 h 后,表面无腐蚀产物,表明该磷酸镁涂层具有优异的防腐蚀性,其防腐机理为化学缓蚀以及涂层的物理屏障协同作用。

综上所述,基于无机磷酸盐基粘结剂本身的特性,目前主要通过加入牺牲型的活泼金属,以提高复合涂层的腐蚀防护性能,此外,可通过采用控制填料粒径尺寸的组级搭配,引入纳米颗粒等措施,减少涂层孔隙率,增加致密性,降低腐蚀因子的扩散速率,从而达到提高抗腐蚀性能的目的。然而,无机磷酸盐腐蚀防护涂层综合性能的提升仍然任重而道远,致密性低以及涂层柔韧性差是进一步拓展其应用空间首先要解决的问题。

2.3 润滑防护

解决极端高低温及特殊介质等环境工况下的润滑防护是磷酸盐基涂层主要的应用之一。近年来,我国高端制造业迅速发展,特别是在先进制造及高技术领域机械装备应用需求的牵引下,磷酸盐基复合涂层进一步得到了研究^[34-39]。例如,刘灿灿等^[40]以石墨为固体润滑剂,制备了磷酸铝铬固体润滑涂层,其表现出良好的减摩抗磨性能。乔红斌等^[41]以石墨、NiCuZn 铁氧体作为固体润滑剂,制备了磷酸盐复合涂层,比较研究发现,该涂层在固化和磨损过程中易出现裂纹,无机填料的加入有利于涂层在磨损过程中形成海岛结构增强体,阻止涂层中裂纹的延伸,减少涂层在摩擦过程中的磨损量,提高涂层的耐磨性。Azhaarudeen 等^[42]通过化学沉积法在低碳钢上沉积了

磷酸锰涂层,该涂层在滑动摩擦过程中表现出良好的减摩抗磨作用。贾玉龙等^[43]以石墨、Ag 粉等作为固体润滑剂,分别制备了不同类型的磷酸盐类复合涂层,涂层在室温至 800 ℃ 范围内表现出了良好的润滑和减摩作用。另外,吕桂森等^[44]将石墨与 MoS₂ 复配作为固体润滑剂加入到磷酸盐粘结剂中,通过喷涂法制备了固体润滑涂层,涂层表现出了良好的综合力学性能和润滑性能。分析润滑机理表明,石墨与 MoS₂ 存在协同润滑作用。Fan 等人^[45]将制备的磷酸盐涂层涂覆在刹车制动盘 C/SiC 材料表面,在刹车制动过程中,由于磷酸盐涂层的高温抗氧化作用,阻止了刹车制动失效。

虽然磷酸盐基复合涂层的润滑减摩作用主要通过所添加的固体润滑剂来实现,但是无机磷酸盐粘结剂的组成和分子结构等不仅对复合涂层的附着力、韧性等综合力学性能起着决定性作用,同时显著影响固体润滑剂等非连续相的均匀分散和界面相互作用。当固体润滑剂在磷酸盐粘结剂基体中分散不均匀时,会导致涂层剥落,以及产生严重的磨粒磨损,甚至大面积剥落,造成涂层润滑作用失效。对固体润滑剂进行表面改性或在粘结剂中原位合成固体润滑剂等手段,可以有效解决涂层中固体润滑剂分布不均的问题。

2.4 空间耦合辐照及地面强辐射环境

航天飞行器及相关机械零部件长期暴露在空间环境中,需要面临诸如原子氧、紫外射线、质子流以及电子流束等各种宇宙射线的辐照,很容易造成材料的侵蚀失效,继而导致飞行器发生故障^[46-48]。其中,对材料侵蚀最为严重的是原子氧辐照,其次就是真空紫外辐照。原子氧具有很强的氧化作用,除了聚酰亚胺、聚四氟乙烯以及聚醚醚酮之外^[49-51],大部分聚合物材料在原子氧强氧化性的作用下很快被侵蚀降解^[52-53]。真空紫外波长短、能量高,材料受到辐照时,可能会导致材料表面分子的活化以及化学键的断裂^[54-55],从而导致材料性能急剧下降。磷酸盐涂层基于本身无机材料的三维网络结构,在空间环境中具有独特的优势。贾玉龙等^[56]采用羟基硅氧烷预聚体改性的磷酸铬铝作为粘结剂,Ag、MoS₂、CeF₃ 和石墨作为润滑填料,制备了粘结固体润滑涂层,并对涂层进行紫外射线以及高能电子流辐照。辐照前后,涂层的摩擦学性能变化较小,涂层中只有羟基硅氧烷预聚体结构发生了变化,而磷酸铬铝结构和润滑填料结构均无明显变化,表明该磷酸盐涂层具有较好的耐空间环境性能。高温气冷堆是一种先进的核反应堆型,其中,控制棒驱动机构中主要的运动副包括蜗轮蜗杆、齿轮、滚珠轴承、链轮和环链等,运动副面临着高温、强辐射及高载荷的耦合苛刻工况条件,同时也要求运动副满足一定使用寿命。吴元强等^[57]探讨了无机润滑防护涂层在相关部件上的应用,并对上述各运动副的

处理工艺进行了研究,优化了处理工艺,并成功应用到运动副中,最终满足了控制棒驱动机构的试验和寿命要求。

3 结语

无机磷酸盐基复合涂层是表面防护涂层中的一个重要发展方向,基于其本身抗辐射、耐高温、适应空间环境以及耐候等独特性能,得到了人们越来越多的关注,在表面防护技术领域显示出极为广阔的应用前景。但是随着人类科技进步及对未知领域的探索,尤其是现代航空航天、船舶、兵器以及核技术等高技术装备快速发展,相关零部件均面临极端复杂的使役工况(如高低温循环、空间环境、核辐射环境、强粒子流环境、多相或特殊液体介质环境等),这对适用于极端苛刻工况下的表面防护涂层提出了更为严苛的应用要求,也是无机磷酸盐基复合涂层发展及拓展应用所面临的一个巨大挑战。目前无机磷酸盐基复合涂层在表面防护领域中的研究及应用尚缺乏完备的理论基础,就其本身还存在很多固有缺陷,如脆性大、附着差以及不耐磨等,这些问题都亟待解决。因此,有必要围绕涂层的组成、结构设计、构效关系及多因素耦合作用,涂层材料的多元、多相、多尺度表界面效应及演变规律等关键共性科学问题,开展基础树脂设计改性、涂层表界面精细结构设计调控与可控制备、功能填料协同作用等先进设计方法和制备技术等方面的研究。应关注以下几个方面:

1) 针对现有磷酸盐粘结剂分子,引入有机大分子链段进行有机无机杂化改性,来突破其承载力不足、韧性差的固有缺陷。

2) 为提高磷酸盐涂层耐温性能,往往会引入具有环境污染的铬离子,通过结构组成设计,突破环境友好型磷酸基础树脂的研发,寻找铬离子的替代品,发展出无铬的高性能无机磷酸盐复合涂层。

3) 纳米颗粒是涂层的功能性填料之一,但在涂层中极易发生团聚,可通过表面改性等处理手段对纳米粒子进行改性,以改善其在涂层中的分散性。

4) 通过各种功能填料之间的相互作用与复合效应,发展出适用于多因素耦合极端工况条件下的多功能复合磷酸盐涂层制备方法。

总之,无机磷酸盐基复合防护涂层的研究与开发方兴未艾,其独特的性能吸引着人们的开发与探索。随着研究的深入,相关材料与技术必将会在更广阔的领域体现其价值所在。

参考文献:

[1] KALEDOVA A, VESELY D, STEJSKAL J. Organic coatings containing polyaniline and inorganic pigments as

corrosion inhibitors[J]. Progress in organic coatings, 2007, 62(1): 105-116.

[2] HU R G, ZHANG S, BU J F, et al. Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings[J]. Progress in organic coatings, 2012, 73(2): 129-141.

[3] RAMMELT U, REINHARD G. Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals[J]. Progress in organic coatings, 1992, 21(2): 205-226.

[4] 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 and technology in chemical industry, 2007, 15(1): 55-58.

[5] 沈强, 陈斐, 闫法强, 等. 新型高温陶瓷天线罩材料的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(9): 1-4.

SHEN Qiang, CHEN Fei, YAN Fa-qiang, et al. Progress on new type high temperature ceramic missiles radome materials[J]. Materials reports, 2006, 20(9): 1-4.

[6] 张大海, 黎义, 高文, 等. 高温天线罩材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2001, 31(6): 1-3.

ZHANG Da-hai, LI Yi, GAO Wen, et al. Development and application of high temperature radome materials[J]. Aerospace materials and technology, 2001, 31(6): 1-3.

[7] LUZ A P, GOMES D T, PANDOLFELLI V C. High-alumina phosphate-bonded refractory castables: $\text{Al}(\text{OH})_3$ sources and their effects[J]. Ceramics international, 2015, 41(7): 9041-9050.

[8] MORRIS J H, PERKINS P G, ROSE A E A, et al. The chemistry and binding properties of aluminum phosphates [J]. Chemical society reviews, 1977, 6(2): 173-194.

[9] KINGERY W D. Cold-setting properties[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1950, 33(8): 242-247.

[10] 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.

[11] VOLCEANOV E, VOLCEANOV A, GEORGESCU M. Zirconium phosphate binder for periclase refractories[J]. Key engineering materials, 2002, 206(3): 1677-1680.

[12] 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.

CHEN Jia-fu, TAN Guang-xun. Phosphate production and application[M]. Chengdu: Chengdu University of Science and Technology Press, 1989.

[13] 邹超, 张大海, 黎义, 等. 磷酸盐基粘接剂热演变过程分析[C]// 中国硅酸盐学会 2003 年学术年会论文摘要集. 北京: 中国硅酸盐学会, 2003: 223-224.

- ZOU Chao, ZHANG Da-hai, LI Yi, et al. Analysis of thermal evolution process of chromium phosphate adhesive [C]// Abstract Summary of the 2003 Annual Meeting of the Chinese Ceramic Society. Beijing: Chinese Ceramic Society, 2003: 223-224.
- [14] 罗利民, 钱春香, 荀勇. 化学结合磷酸镁胶结材料的研究现状及其发展趋势[J]. 新型建筑材料, 2008(9): 7-11.
- LUO Li-min, QIAN Chun-xiang, XUN Yong. Review and expectation of magnesia-phosphate cement[J]. New building materials, 2008(9): 7-11.
- [15] 李定发, 丁铸, 田炳瑶. 磷酸镁水泥材料的研究与发展趋势[J]. 低温建筑技术, 2018, 40(2): 8-12.
- LI Ding-fa, DING Zhu, TIAN Bing-yao. Magnesium phosphate cement materials: Research status and development trends[J]. Low temperature architecture technology, 2018, 40(2): 8-12.
- [16] 秦国新, 焦宝祥. 磷酸镁水泥的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(4): 1075-1079.
- QIN Guo-xin, JIAO Bao-xiang. Review of magnesium phosphate cement performance[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(4): 1075-1079.
- [17] 杨宏波, 刘朝辉, 丁逸栋, 等. 金属表面耐高温防腐涂料的研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 216-222.
- YANG Hong-bo, LIU Zhao-hui, DING Yi-dong, et al. Research progress of high temperature resistant anticorrosive coatings on metal surface[J]. Surface technology, 2017, 46(3): 216-222.
- [18] 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 and coatings industry, 2002, 32(8): 14-16.
- [19] 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.
- [20] HE L, CHEN D, SHANG S. Fabrication and wear properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ ceramic coatings using aluminum phosphate as binder[J]. Journal of materials science, 2004, 39(15): 4887-4892.
- [21] HIPEDINGER N E, SCIAN A N, AGLIETTI E F. Magnesia-phosphate bond for cold-setting cordierite-based refractories[J]. Cement and concrete research, 2002, 32(5): 675-682.
- [22] 肖泽辉, 冀运东, 罗吉荣, 等. 磷酸铝铸铁高温涂料的研制[J]. 现代铸铁, 2003(2): 53-55.
- XIAO Ze-hui, JI Yun-dong, LUO Ji-rong, et al. An investigation on aluminum phosphate colloid coating for iron castings[J]. Modern cast iron, 2003(2): 53-55.
- [23] LIU F J, YANG M, HAN B, et al. Development of T-ZnOw/ Al_2O_3 -incorporated low-temperature curing aluminum phosphate coating on Ti-6Al-4V alloy[J]. Ceramics international, 2019, 45(15): 18406-18412.
- [24] EL-GHAFFAR M A, ABDEL-WAHAB N A, SANAD M A, et al. High performance anti-corrosive powder coatings based on phosphate pigments containing poly(o-amino-phenol)[J]. Progress in organic coatings, 2015, 78: 42-48.
- [25] 黄烯望, 姜新华, 李长春, 等. 涂层寿命预测与可靠性评价的研究进展[J]. 材料保护, 2018, 51(7): 110-114.
- HUANG Xi-wang, JIANG Xin-hua, LI Chang-chun, et al. Research progress of coating life prediction and reliability evaluation[J]. Materials protection, 2018, 51(7): 110-114.
- [26] ZHOU Y, XIONG J P, YAN F. The preparation and characterization of a nano- CeO_2 /phosphate composite coating on magnesium alloy AZ91D[J]. Surface and coatings technology, 2017, 328: 335-343.
- [27] 潘儒杰, 张平则, 陈小虎, 等. 含 Zn-Al 磷酸盐防腐涂层的制备与腐蚀机理研究[J]. 材料保护, 2017, 50(3): 6-10.
- PAN Ru-jie, ZHANG Ping-ze, CHEN Xiao-hu, et al. Preparation and corrosion mechanism research of anticorrosive phosphate film containing Zn-Al[J]. Materials protection, 2017, 50(3): 6-10.
- [28] 卢毅, 宋亚婷, 刘红丽. 磷酸盐耐腐蚀涂层的制备及性能研究[J]. 东方电气评论, 2016, 30(2): 19-22.
- LU Yi, SONG Ya-ting, LIU Hong-li. Preparation and performance evaluation of anti-corrosive phosphate coating [J]. Dongfang electric review, 2016, 30(2): 19-22.
- [29] 熊桂蓉, 胡爱琼, 张建新. TW-208 无机磷酸盐防腐涂料的性能及施工应用[J]. 现代涂料与涂装, 2008, 11(3): 45-48.
- XIONG Gui-rong, HU Ai-qiong, ZHANG Jian-xin. Performances of TW-208 anti-corrosive inorganic phosphate paint and application thereof[J]. Modern paint and finishing, 2008, 11(3): 45-48.
- [30] ARTHANAREESWARI M, KAMARAJ P, TAMILSELVI M, et al. A low temperature nano TiO_2 incorporated nano zinc phosphate coating on mild steel with enhanced corrosion resistance[J]. Materials today: Proceedings, 2018, 5(2): 9012-9025.
- [31] SHIBLI S M A, CHACKO F. Development of nano TiO_2 -incorporated phosphate coatings on hot dip zinc surface for good paintability and corrosion resistance[J]. Applied surface science, 2011, 257(7): 3111-3117.
- [32] HOSSEINI M G, SABOURI M, SHAHRABI T. Corrosion protection of mild steel by polypyrrole phosphate composite coating[J]. Progress in organic coatings, 2007, 60(3): 178-185.
- [33] 董英豪, 周杰, 杨海艳, 等. 碳钢表面磷酸镁涂层制备与防腐性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2017, 29(5): 515-520.
- DONG Ying-hao, ZHOU Jie, YANG Hai-yan, et al. Anti-corrosion performance of magnesium phosphate coating on carbon steel[J]. Corrosion science and protection technology, 2017, 29(5): 515-520.

- [34] LIU X B, LIU H Q, LIU Y F, et al. Effects of temperature and normal load on tribological behavior of nickel-based high temperature self-lubricating wear-resistant composite coating[J]. *Composites part B*, 2013, 53: 347-354.
- [35] LIU E Y, WANG W Z, GAO Y M, et al. Tribological properties of Ni-based self-lubricating composites with addition of silver and molybdenum disulfide[J]. *Tribology international*, 2013, 57: 235-241.
- [36] ZHU S Y, LI F, MA J Q, et al. Tribological properties of Ni_3Al matrix composites with addition of silver and barium salt[J]. *Tribology international*, 2015, 84: 118-123.
- [37] YE Y P, CHEN J M, ZHOU H D. An investigation of friction and wear performances of bonded molybdenum disulfide solid film lubricants in fretting conditions[J]. *Wear*, 2008, 266(7): 859-864.
- [38] LUO D B, FRIDRICH V, KAPSAB P. Evaluating and predicting durability of bonded solid lubricant coatings under fretting conditions[J]. *Tribology international*, 2010, 44(11): 1577-1582.
- [39] SHIVAMURTHY B, BHAT K U, ANANDHAN S. Mechanical and sliding wear properties of multi-layered laminates from glass fabric/graphite/epoxy composites[J]. *Materials and design*, 2013, 44: 136-143.
- [40] 刘灿灿, 陈磊, 周健松, 等. 石墨-磷酸铝铬润滑涂层的制备及其摩擦学性能[J]. *中国表面工程*, 2013, 26(5): 96-102.
LIU Can-can, CHEN Lei, ZHOU Jian-song, et al. Preparation and tribological behaviors of graphite-phosphate solid lubricating coatings[J]. *China surface engineering*, 2013, 26(5): 96-102.
- [41] 乔红斌, 田雪梅, 刘玉花, 等. 磷酸二氢铝粘结固体润滑膜性能研究[J]. *材料导报*, 2011, 25(8): 64-66.
QIAO Hong-bin, TIAN Xue-mei, LIU Yu-hua, et al. Characteristics of solid lubricant coatings bonded with aluminum dihydrogen phosphate[J]. *Materials reports*, 2011, 25(8): 64-66.
- [42] AZHAARUDEEN S, FARUCK A A M, NEVOSAD A. Tribological behaviour and wear mechanisms of manganese phosphate coatings under dry reciprocating sliding contact conditions[J]. *Tribology international*, 2018, 122: 189-199.
- [43] JIA Y L, WAN H Q, 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.
- [44] 吕桂森, 邱明, 李迎春, 等. 二硫化钼基自润滑涂层制备及性能测试[J]. *润滑与密封*, 2013, 38(6): 27-30.
LV Gui-sen, QIU Ming, LI Ying-chun, et al. Preparation and performance testing of MoS_2 base self-lubrication coatings[J]. *Lubrication engineering*, 2013, 38(6): 27-30.
- [45] FAN S W, YANG C, HE L Y, et al. The effects of phosphate coating on friction performance of C/C and C/SiC brake materials[J]. *Tribology international*, 2017, 114: 337-348.
- [46] PEI X Q, WANG Q H, CHEN J M. Tribological responses of phenolphthalein poly (ether sulfone) on proton irradiation[J]. *Wear*, 2004, 258(5): 719-724.
- [47] 沈自才, 姜海富, 徐坤博, 等. 航天材料空间环境效应损伤机制及关联性研究[J]. *宇航材料工艺*, 2016, 46(2): 1-8.
SHEN Zi-cai, JIANG Hai-fu, XU Kun-bo, et al. Damage mechanisms and their correlations of spacecraft materials in space environments[J]. *Aerospace materials and technology*, 2016, 46(2): 1-8.
- [48] 钟爱文, 姚萍屏, 肖叶龙, 等. 空间摩擦学及其材料的研究进展[J]. *航空材料学报*, 2017, 37(2): 88-99.
ZHONG Ai-wen, YAO Ping-ping, XIAO Ye-long, et al. Research status and developing trend of space tribology and tribological materials[J]. *Journal of aeronautical materials*, 2017, 37(2): 88-99.
- [49] YU D Y. Current state and development of study on space machine[J]. *Tribology*, 1996, 16(1): 89-96.
- [50] HAZARIKA A, MAJI T K. Synergistic effect of nano- TiO_2 and nano-clay on the ultraviolet degradation and physical properties of wood polymer nanocomposites[J]. *Industrial and engineering chemistry research*, 2013, 52(38): 13536-13546.
- [51] 高晓明, 胡明, 孙嘉奕, 等. 润滑材料的空间环境效应[J]. *中国材料进展*, 2017, 36(7): 481-491.
GAO Xiao-ming, HU Ming, SUN Jia-yi, et al. Space environment effects on lubricants[J]. *Materials China*, 2017, 36(7): 481-491.
- [52] TAGAWA M, YOKOTA K. Atomic oxygen-induced polymer degradation phenomena in simulated LEO space environments: How do polymers react in a complicated space environment?[J]. *Acta astronautica*, 2008, 62(2): 203-211.
- [53] WANG X, ZHAO X H, WANG M Z, et al. The effects of atomic oxygen on polyimide resin matrix composite containing nano-silicon dioxide[J]. *Nuclear instruments & methods in physics research section B—Beam interactions with materials and atoms*, 2005, 243(2): 320-324.
- [54] BITETTI G, MARCHETTI M, MILETI S, et al. Degradation of the surfaces exposed to the space environment[J]. *Acta astronautica*, 2006, 60(3): 166-174.
- [55] PEI X Q, LI Y, WANG Q H, et al. Effects of atomic oxygen irradiation on the surface properties of phenolphthalein poly(ether sulfone)[J]. *Applied surface science*, 2009, 255(11): 5932-5934.
- [56] 贾玉龙. 磷酸盐粘结固体润滑涂层的制备与性能研究[D]. 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所, 2017.
JIA Yu-long. Studies on the preparation and properties of phosphate bonded solid lubricating coatings[D]. Lanzhou: Lanzhou Institute of Chemical Physics, 2017.
- [57] 吴元强, 盛选禹, 汪复兴, 等. 高温气冷堆氦气氛下的固体润滑技术[J]. *核动力工程*, 2001, 22(5): 460-464.
WU Yuan-qiang, SHENG Xuan-yu, WANG Fu-xing, et al. Solid lubrication technology of HTGR under helium[J]. *Nuclear power engineering*, 2001, 22(5): 460-464.