

成都工学院图书馆  
基本馆藏

371244

# 磷酸盐耐高温胶凝材料

王礼云 编译

左万信 审校



中国工业出版社

统一书号：

15165·415(建工-31)

定 价：0.80 元

# 磷酸盐耐高温胶凝材料

王礼云 编译

左万信 审校

中国工业出版社

本书介绍磷酸盐耐高温胶凝材料国外发展情况，着重叙述国外在航空、电气和工业高温窑炉等方面应用的胶凝材料品种、制备工艺、性能、用途及使用方法。其次，对有关的理论研究工作也作了一些介绍。

本书可供航空、电气、工业高温窑炉等方面研究材料的技术人员和有关高等院校师生参考。

全书由王礼云同志编译，并经左万信工程师全文审校。此外，葛文敏、周季哺、李靖华、黄文虎、秦至刚、刘根荣、曾宪靖和周世芳等同志对本书部分章节作了技术校阅，或在本书编写过程中提供了线索和资料，谨此一并致谢。

### 磷酸盐耐高温胶凝材料

王礼云 编译

左万信 审校

\*

建筑工程部图书编辑部编辑(北京西郊百万庄)

中国工业出版社出版(北京东单门内大街丙10号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第一印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

\*

开本850×1168<sup>1</sup>/32·印张5<sup>5</sup>/8·字数134,000

1965年6月北京第一版·1965年6月北京第一次印刷

印数0001—1,790·定价(科五)0.80元

\*

统一书号：15165·415(建工-31)

# 目 次

第一部分 概述 .....	1
一、发展概况 .....	1
二、磷酸盐胶凝材料的命名方法和特性 .....	2
三、磷酸盐胶凝材料的制备工艺及其原材料 .....	4
(一) 制备工艺 .....	4
(二) 原材料、外加物和增强材料 .....	6
(三) 影响磷酸盐胶凝材料质量的因素 .....	13
第二部分 磷酸盐胶凝材料的应用 .....	15
一、航空工业 .....	15
(一) 耐高溫磷酸盐增强防热层 .....	16
1. 磷酸鋁防热层 .....	17
2. 磷酸鎂防热层 .....	28
3. 磷酸鎂防热层 .....	33
4. 有机磷酸盐泡沫防热层 .....	34
(二) 輕质隔热材料 .....	35
(三) 导弹发射台座垫零件的耐火防損涂料 .....	37
(四) 耐高溫粘結剂 .....	37
1. 宇宙飞船太阳能系統应用的耐高溫粘結材料 .....	37
2. 粘結航空拉应力測量仪器元件的耐高溫粘結剂 .....	37
(五) 磷酸盐蜂窝板 .....	41
二、电气工业 .....	42
(一) 高溫雷达罩应用的磷酸盐复合材料 .....	42
(二) 电子真空管应用的耐高溫胶凝材料 .....	46
(三) 航空电子设备元件应用的磷酸盐介电涂层 .....	47
1. 导線的磷酸盐介电涂层 .....	47
2. 电容器电极的磷酸盐介电涂层 .....	50
(四) 磷酸粘結云母 .....	54

(五) 磷酸粘結石棉 .....	74
三、工业高温窑炉及其他高温设备 .....	76
(一) 磷酸铝耐高温胶凝材料 .....	77
1. 用浓度85%的磷酸和氧化铝或矾土制备高温窑炉和其他设备的耐火内衬 .....	77
2. 用浓度45%的磷酸加氢氧化铝和其他集料制备耐高温混凝土 .....	80
3. 用浓度低于15%的磷酸制备耐火混凝土及耐火砖 .....	82
4. 用酸性磷酸铝作粘结剂制备捣实和压实材料 .....	85
5. 用酸性磷酸铝作粘结剂制备磷酸铝干胶凝材料 .....	92
6. 用酸性磷酸铝和二氧化硅胶体作粘结剂制备耐火涂层 .....	94
(二) 磷酸锆质耐高温胶凝材料 .....	95
(三) 磷酸硅质耐高温胶凝材料 .....	101
(四) 磷酸镁质耐高温胶凝材料 .....	102
(五) 有机磷酸盐耐高温胶凝材料 .....	105
(六) 应用冶金工业废渣制备磷酸盐耐高温胶凝材料 .....	106
(七) 应用磷酸或磷酸盐作其他胶凝材料的稳定剂 .....	107
第三部分 磷酸盐胶凝材料的理论研究 .....	111
一、磷酸铝系统 .....	111
(一) 磷酸铝胶凝材料的胶结硬化机理 .....	112
(二) 几种磷酸铝在高温下的化学反应和熔融性能 .....	118
(三) 磷酸铝的晶体结构和高、低温变态的可逆转变及与SiO <sub>2</sub> 的比较 .....	134
(四) 磷酸铝晶体变化对膨胀和强度的影响 .....	147
二、磷酸锆系统 .....	149
三、磷酸硅系统 .....	160
四、磷酸镁系统 .....	166
参考文献 .....	168

# 第一部分 概 述

## 一、发 展 概 况

在科学技术发展的道路上，許多重大的技术成就都是和新材料的誕生以及旧材料的改进分不开的。特別是从廿世紀开始，現代工业和尖端科学技术的迅速发展，向材料提出了更加严格的要求，例如輕质、高强、耐高溫、耐热震、耐高溫气流冲刷等。这些性能远非一般材料所能滿足，因此要求材料工程师探索研究各种新型材料。在探索新的耐高溫材料中，对磷酸盐耐高溫胶凝材料給与了很大的重視，从目前国外已研究成功和正在研究的磷酸盐胶凝材料来看，它有很大的发展前途。

十八世紀末到十九世紀初，科学工作者即已开始研究磷酸盐胶凝材料。最初他們把經過煅烧的ZnO粉末和酸性磷酸盐調成厚浆，来填补蛀牙和牙縫<sup>(1)(2)(3)</sup>。由于这种胶凝材料具有快凝、粘結力强和凝結后会变成坚硬产物的特点，效果极好，所以至今仍为牙科医生所广泛应用。

继牙用水泥之后，工业高溫窑炉及其他高溫工程也开始应用磷酸盐胶凝材料。到廿世紀四十年代应用增多，以后又得到进一步发展。現在已可用捣实、振动和半干压等方法来制备耐火混凝土或預制构件。也可用直接浇注和涂抹等方法制作冶金工业及其他高溫窑炉的炉衬。

廿世紀五十年代，随着尖端科学技术的蓬勃发展，对材料性能提出了更严格的要求。而磷酸盐胶凝材料由于耐火度高、耐热冲击性能好、耐蝕力强、电学性能优越，因此受到各国科学工作者的很大重視，并进行了大量的試驗研究工作，为磷酸盐胶凝材料在尖端科学技术領域中的应用开辟了广闊的前途。它可以做导

弹发射台座垫部件的耐高温防损涂料、导弹和火箭高温系统的轻质隔热材料、火箭和超音速飞机头部的防热抗氧化涂料、冲压式喷气发动机燃烧室防热内衬、电气绝缘材料、高温雷达罩材料、原子反应堆防蚀涂料。在这些应用中，以金属或非金属丝、波纹条、蜂窝增强的磷酸盐复合材料为今后发展的主要方向。

在现代工业和尖端科学技术中广泛应用的同时，磷酸盐胶凝材料的理论研究也有一定程度的发展。各国学者发表过一些论文，对实际工作和今后的进一步发展有一定意义，但总的说来，理论研究工作，还处于初期发展阶段。

## 二、磷酸盐胶凝材料的命名方法和特性

磷酸盐胶凝材料主要由磷酸或酸性磷酸盐胶结各种耐火原料制成。由于品种很多，命名也很不统一。本书采取的命名方法是以生成胶结剂的主要物质为依据，即凡用磷酸盐作调和溶液时由于胶结剂主要是这种磷酸盐，因此就称为这种磷酸盐胶凝材料。例如用酸性磷酸铝作调和溶液，则称为磷酸铝胶凝材料；用酸性磷酸镁作调和溶液则称为磷酸镁胶凝材料。凡用磷酸作调和溶液时，则以磷酸和生成胶结剂的某种主要耐火原料来定名。例如磷酸主要和氧化铝或氢氧化铝作用生成胶结剂，则称为磷酸铝质胶凝材料；磷酸主要和氧化硅作用生成胶结剂，则称为磷酸硅质胶凝材料。此外，如果应用了大量的有机物质，则称为有机磷酸盐胶凝材料。下面是各种磷酸的化学分子式和名称<sup>(4)(5)</sup>：

分 子 式	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{PO}_3^{-1}$
名 称	正磷酸根	焦磷酸根	偏磷酸根
分 子 式	$M^* \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	$2M^* \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$M^* \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
名 称	$M \text{ PO}_4$	$M_2(\text{HPO}_4)$	$M(\text{H}_2\text{PO}_4)$
	正磷酸M	磷酸二M	磷酸—M
	磷酸M	磷酸一氢M	磷酸二氢M
	三代磷酸M	二代磷酸M	一代磷酸M

① 其中M表示金属；M\* 表示金属氧化物。

磷酸盐胶凝材料主要是在水泥、耐火材料和陶瓷基础上发展起来的一种重要耐高温胶凝材料。它具有一般胶凝材料的主要特点，同时又具有高温陶瓷和耐火材料的主要性能。这种胶凝材料使用的液体是特定的磷酸或磷酸盐，使用的固体材料是陶瓷或耐火材料的原料。液体和粉状物料的混合物，在常温或一定的温度处理下，由于物理化学作用，能够变成坚硬的石材。当使用于高温时，在升温过程中，由于逐渐瓷化，最后就使这种材料具有高温陶瓷或耐火材料的主要性能。因此，这种材料聚集了水泥、陶瓷和耐火材料三者的主要优点，为高温材料增加了一个新的来源。其主要特性如下：

**1. 可塑性** 它和普通水泥一样，凝结硬化前具有可塑性，因此施工方便，可以根据要求做成任何尺寸和复杂形状，不象陶瓷成型工艺那样困难。

**2. 低温硬化** 磷酸盐胶凝材料可以在常温或不太高的温度下硬化，因此制品成型后不需要特殊的高温烧结就可供使用，这就省去了复杂的烧结工艺。

**3. 可掺性** 它和普通水泥一样，具有可掺性。可加入外加物、集料和增强材料以调节和改进制品性能，使之符合多方面的用途。

**4. 高温时陶瓷化** 这种胶凝材料在使用的升温过程中，有的在烧结前胶结强度损失较小。烧结后，由于陶瓷化，而能具有和陶瓷与耐火材料相似的主要耐高温性能。

**5. 耐火度高** 耐高温范围可达 $1500\sim3000^{\circ}\text{C}$ 左右，比普通耐火水泥高很多。

**6. 耐急冷急热性能好** 用磷酸盐胶凝材料能制成良好的耐高温混凝土，可以经受 $-30^{\circ}\text{C}$ 到 $2000^{\circ}\text{C}$ 的多次冷热循环而不破坏。这一点是普通耐火水泥及一般耐火材料所难于具有的优点。

**7. 比重小，质轻** 比重大都在2以下，较一般耐高温金属轻很多。

**8. 粘结力强** 它与金属、陶瓷和石墨等材料都有很强的粘结

力。

9. 原材料和制造工艺比較簡單 故制造成本比某些耐高溫材料低。

### 三、磷酸盐胶凝材料的制备工艺及其原材料

#### (一) 制 备 工 艺

磷酸盐胶凝材料主要由两部分物质組成：一部分是調和溶液，这主要是磷酸或酸性磷酸盐，有时还加入少量的其他胶結剂，例如二氧化硅胶体等；另一部分是固体物质，这主要是各种耐火原料，例如鋁質、硅質、鋯質、鎂質和鈸質等耐火原料。这些耐火原料大部分是經過煅燒、燒結或熔融的各种氧化物。为了調节性能和防止磷酸侵蝕还加入各种外加剂或外加物，例如酸性抑制剂、促凝剂、发泡剂等。制品的制备程序是：首先选用适当浓度或一定比重的磷酸或磷酸盐溶液作調和溶液，在某些情况下还在調和溶液中加入另外一些物质，如二氧化硅胶体；其次是将耐火原料热处理、粉磨、篩分，使之达到符合要求的顆粒級配；第三是将固体物质和溶液拌和。这可以采用人工搅拌或机械搅拌。在搅拌过程中，視成型方法的不同而加入不同要求的水量；第四是金屬的制备。如果把磷酸盐用作高溫防热层和粘結剂时，则被涂敷或被粘結的金屬表面，尚需經過适当的噴砂处理或酸碱的浸蝕处理以除去油污；第五是成型。可以采用浸漬、噴涂、涂抹、浇注、搗实、振动、半干压、液体靜压和热压等方法；第六是养护或热处理。成型后，制品需經适当养护或热处理，以获得一定的强度。关于增强材料和集料的加入方法，視材料品种和应用的要求不同而異，这方面准备在应用中再詳細討論。

磷酸盐胶凝材料和制品的生产工艺流程見图 1。

从上述情况我們可以看出，磷酸盐胶凝材料的制备工艺和普通水泥不尽相同。它所应用的氧化物矿物一般也要經過煅燒，但大多数情况是只单独煅烧使用的某一种氧化物，而不需要普通水

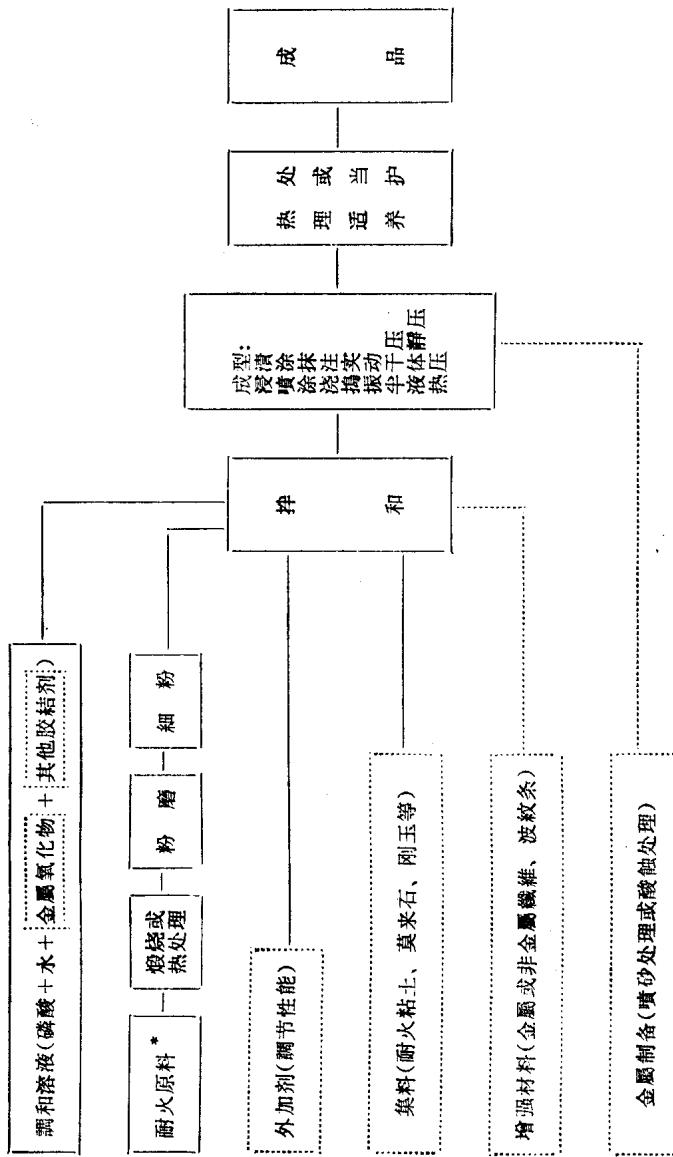


图 1 磷酸盐胶凝材料及其制品的生产工艺流程

注：（1）虚线内表示有时用，有时不用；

（2）\* 耐火原料有很大一部分未和磷酸反应，因此也可把这部分原料看作集料。

泥的复杂配料程序和煅烧工艺，并且在市场上经常可以购买到烧制好的氧化物成品，例如电熔刚玉等，因此这一工序经常可以省略。但氧化物和磷酸的配制工作则非常复杂，正如苏联科学工作者К.Д.涅克拉索夫（К.Д.Некрасов）<sup>(6)</sup> 曾经谈过的：甚至最简单的、仅两种成分的磷酸盐胶凝材料的配制工作，也是很复杂的，影响其质量的因素也是很多的。

## （二）原材料、外加物和增强材料

### 1. 磷 酸

磷酸盐胶凝材料应用的主要原料是正磷酸  $H_3PO_4$ （正磷酸是一种比较强的三价酸，当把它加热到213~300°C时，失去一个水分子变成焦磷酸  $H_4P_2O_7$ 。继续加热到300~400°C时，焦磷酸又失去一个水分子变成偏磷酸）。此外，还可以使用其他类型的磷酸。例如在制备冲压式喷气发动机燃烧室的耐火内衬中，还应用了氟磷酸。由于氟是一种反应能力很强的元素，所以使用效果很好。

### 2. 磷酸盐溶液

有一部分磷酸盐胶凝材料用酸性磷酸盐溶液作粘结剂。这种溶液由氧化物部分中和磷酸制成。氧化物和磷酸的重量比一般是1:1.4~1:7.0。如果用的氧化物是氧化铝或氢氧化铝，则生成磷酸铝或磷酸一氢铝和磷酸二氢铝或它们的中间产物。例如用氢氧化铝和磷酸配制溶液时，可将一定数量的氢氧化铝、水和磷酸先后放入器皿中搅拌即制得磷酸盐溶液<sup>(7)</sup>。如果加热煮沸（一般煮沸8~10分钟），则可加速其反应能力。

磷酸盐溶液中的含水量，视成型方法不同而有较大的波动范围。但对于一定的成型方法，含水量的波动范围却不能过大，否则会影响粘结强度。水分过多时会变成游离状态，蒸发后留下较多的孔隙，从而降低强度；水分太少时，则使耐火原料和调和溶

液搅拌不均匀，因此造成质量不均，从而也会降低强度。氢氧化鋁和磷酸的比值一定时，配制涂层的溶液的含水量的变化范围如下：

$\text{Al}(\text{OH})_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (重量比)	含水量(重量%)变化范围							
1:1.4	60.0	63.0	66.0	69.0	75.0	—	—	—
1:2.06	45.0	51.0	55.2	58.8	62.0	65.0	67.0	—
1:2.8	38.5	45.0	50.0	55.0	60.0	65.0	72.5	—
1:4.2	39.0	50.3	56.0	60.2	65.3	70.2	—	—
1:5.0	35.0	41.0	46.0	50.0	55.0	60.0	—	—
1:6.0	28.0	35.6	42.0	46.5	51.0	56.0	60.0	—
1:7.0	29.5	42.5	51.5	—	—	—	—	—

磷酸盐溶液中組成的表示方法可用金屬氧化物和  $\text{P}_2\text{O}_5$  的克分子数目之比值来表示。其中前者总是取作 1，通常为了称呼方便，还在溶液前面冠以克分子比值，例如称  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1:3$  的溶液为 1:3 克分子磷酸鋁溶液，而含水量則另加标注。

至于用什么样的磷酸盐溶液，这主要根据使用的耐火原料来决定。对于碱性氧化物最好采用酸性磷酸盐，而且溶液中的金屬阳离子一般与耐火原料中的氧化物相同，例如用酸性磷酸鋅来胶結  $\text{ZnO}$ ；用酸性磷酸鎂来胶結氧化鎂；酸性磷酸鋁来胶結氧化鋁。据国外文献介紹，以 1:3 的磷酸鋁溶液用得最普遍，它不但能胶結  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，而且还能胶結  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiC}$  等。

### 3. 耐高温氧化物

磷酸盐胶凝材料应用的固体原料主要是鋁质、鎳质、硅质、镁质、铍质等耐火原料，而这些耐火原料大多是这些元素的氧化物矿物，因此有必要研究耐高温氧化物。

苏联学者 B.Ф.茹拉夫列夫 (B.Ф.Журавлев) [8] 认为，磷酸鋅类型的胶凝物质，只是在硷土金属离子的有效半径小于 0.97

A 时才呈现胶凝性能。如果半径值增大，则胶凝性质降低，或完全丧失。这里所指的碱土金属离子，实际上就是所用氧化物中的金属阳离子。

美国学者 W.D. 金格里 (W.D.Kingery)<sup>(4)</sup> 对磷酸和氧化物在常温下的反应进行了大量研究。他把磨细的各种氧化物与磷酸 (68.7%) 混合均匀分成三份，将其中的第一份装入容积为 0.5 毫升的硬质橡皮量热器中，用铜-康铜热电偶迅速测定每种反应所发生的热效应；将第二份置于测定凝结时间的仪器中，当压针（重 470 克、长 10 厘米）压下不出现凹痕时计算凝结时间；将第三份用圆筒模型成型，测定它的断裂模数。同时还对某些反应产物作了 X 射线分析。其他学者也对某些磷酸盐作了类似的试验。现将这些试验结果列入表 1 中。

磷酸与各种氧化物的反应

表 1

氧化物	凝结时间	0.5 毫升升高的温度 (°C)	断裂模数 (公斤/厘米 <sup>2</sup> )	在化学文献中报导的产物	其他情况
BeO	2 分	15	52.5	$\text{Be}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ [9][10] $\text{Be}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{BeHPO}_4$ [11]	
$\text{Be}(\text{OH})_2$	2 分	18	39.9	$\text{Be}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{BeHPO}_4$	
MgO	不凝结	30		$\text{MgHPO}_4$ ; $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	反应剧烈
MgO 在 1280°C 下煅烧	2 分	25	35		x 线条指示为： MgO 和弱的 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
$\text{CaO}$ 在 1100°C 下煅烧	不凝结			$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [12]	反应剧烈
$\text{CaO}$ 在 1100°C 下煅烧含有 9.6% $\text{CaO}$ 液相	12 小时	24	36.4	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [12]	x 线条指示为晶体
$\text{SrO}$ 在 1400°C 煅烧含 9.0% $\text{SrO}$ 液相	不凝结				反应剧烈
$\text{BaO}$ 在 1400°C 煅烧含 9.0% $\text{BaO}$ 液相	不凝结				反应剧烈
CuO	3 小时	6	39.9	$\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [13]	

續表

氧化物	凝结时间	0.5毫升升高的温度(°C)	断裂模数(公斤/厘米 <sup>2</sup> )	在化学文献中报导的产物	其他情况
Cu <sub>2</sub> O	3分	8	35.7		
CdO	30分	15	49.0	Cd(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [14]	$\alpha$ 线条指示为晶体无Cd <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
ZnO在1100°C下煅烧	3分	27	59.5	ZnHPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O[15]	$\alpha$ 线条指示为结晶, 不存在Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 0.0, 2, 4H <sub>2</sub> O
SnO	3小时	3	7.0	SnHPO <sub>4</sub>	
SnO <sub>2</sub>	不反应	0			
NiO	不反应	0			
HgO	不凝结	23		Hg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [16]	$\alpha$ 线条指示为:Hg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Hg <sub>2</sub> O	不凝结	24		Hg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> )[17]	$\alpha$ 线条指示为:Hg <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
PbO	不凝结	7		Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [18]	$\alpha$ 线条指示为:Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
PbO <sub>2</sub>	不反应	0		[19]	
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1小时	38		Pb(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	凝结时有裂纹; $\alpha$ 线条指示为晶体; 含Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 无PbO <sub>2</sub>
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	不凝结	5		H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> [20]	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	不反应	0			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O	24小时	1	84	Al(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [21]	$\alpha$ 线条表明为无定形物质
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	不反应	0			
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O	不反应	0			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72小时	2		FeH <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2½H <sub>2</sub> O[22] Fe(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	胶凝物质
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1分	36	21		
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1分			La <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [23]	反应剧烈
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 在1400°C下煅烧	10分	18	28	La <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [23]	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2分	30		Y <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [24]	
SiO <sub>2</sub>	不反应	0			收縮裂紋

續表

氧化物	凝結 时间	0.5毫升 升, 升 高的温 度(°C)	断裂 模数 (公斤/ 厘米 <sup>2</sup> )	在化学文献中报导的产物	其他情况
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	不反应	0			
TiO <sub>2</sub>	不反应	0			
Ti(OH) <sub>4</sub>	12小时	2	14	TiOHPO <sub>4</sub> [25]	
ZrO <sub>2</sub>	不反应	0			
Zr(OH) <sub>4</sub>	18小时	5	17.5	Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [26][27]	
CeO <sub>2</sub>	不反应	0			
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10分钟	30	11.9	VO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·4½H <sub>2</sub> O[30]	
ThO <sub>2</sub> 在300°C下 由Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 分 解制成	48小时	2		Th(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O[28][29]	胶凝物质
CrO <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O	不反应	0			
WO <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O					

W.D. 金格里<sup>[4]</sup>从研究常溫下氧化物与磷酸的反应中，得出以下五点意見：

(1) 酸性或不活泼的氧化物如NiO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>等不与磷酸反应；

(2) 碱性較强的氧化物与H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的反应极强，但反应产物多孔并具有脆性。属于这一类的氧化物有MgO、CaO、BaO和PbO等。

(3) 許多弱碱性或两性氧化物能与磷酸反应，但不一定能生成适用于作胶凝材料的反应产物。

(4) 在常溫下凝結硬化的磷酸盐胶凝材料，其胶結物质主要是酸性磷酸盐。

(5) 若把碱性氧化物加以煅烧，则会使它和磷酸的反应略有降低，因为氧化物中形成的再结晶虽然不大，但仍减少了氧化物的有效表面。从而减弱了与氧化物的激烈反应。在1280°C下煅烧的BeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO或在1100°C下煅烧的CuO、ZnO、以及Al(OH)<sub>3</sub>与磷酸反应都能生成良好的胶凝材料。

W.D. 金格里还把氧化物按阳离子半径大小排列起来，研究氧化物的碱性和阳离子半径大小对胶结强度的影响，见表 2。

阳离子对磷酸盐胶结力的影响

表 2

阳 离 子	$\text{Be}^{++}$	$\text{Al}^{+++}$	$\text{Fe}^{+++}$	$\text{Mg}^{++}$	$\text{Ca}^{++}$	$\text{Th}^{+++}$	$\text{Ba}^{++}$
碱 性	两性	两性	弱碱性	弱碱性	强碱性	弱碱性	强碱性
离 子 半 径 $\text{\AA}$	0.31	0.50	0.60	0.65	0.99	1.1	1.35
对胶结力的影响				增加胶结强度			降低胶结强度

综上所述，可以认为，适于作冷固性磷酸盐胶凝材料的氧化物必须具备以下两个条件：

(1) 氧化物的阳离子半径不宜太大，一般在0.97  $\text{\AA}$  以下才合适。

(2) 氧化物的碱性不宜过大，一般以两性或弱碱性为最好。

#### 4. 外 加 物

##### (1) 具有热发射能力的外加物

热发射性能是指材料在高温下发射热的能力。Material in Design Engineer 1961年第11期“高温保护层进展”一文报导<sup>(81)</sup>，发射系数高的材料，对控制高温有一定好处。但一般不单独使用这种材料，而是少量地加到其他耐高温抗氧化组份中去，以得到综合性能的涂层。在保护金属耐高温的磷酸盐涂层中，加入特殊的发射系数大的材料，例如氧化鎳或氧化鉻会降低金属工作温度，常常能降低数百度之多。在冲压式喷气飞机的燃烧室内衬中或火箭的耐高温保护层中都可以应用。

##### (2) 促凝剂

部分磷酸盐胶凝材料的凝结硬化速度很慢，例如由磷酸二氢铝和烧粘土制成的胶凝材料常温下五天不凝固。为了便于施工和应用，往往需要掺入一些促凝剂。常用的促凝剂有以下几种：