

双指标参数响应面优化制备 多金属磷钼酸复盐

袁爱群*, 陈心怡, 黄云龙, 黄增尉, 吴胜富, 韦冬萍
(广西民族大学化学化工学院, 广西南宁 530006)

摘要:采用共沉淀法制备多金属磷钼酸复盐,考察了 $\text{PO}_4^{3-}/\text{MoO}_4^{2-}$ 摩尔比、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ 摩尔比、反应pH、反应温度、反应时间对产物中磷酸根、钼酸根质量分数的影响。以磷酸根质量分数、钼酸根质量分数双指标参数为响应值,采用中心复合设计响应面优化制备工艺条件,并利用SEM、XRD、TEM对产物进行表征,通过盐雾试验测定其防锈性能。结果表明,当磷酸根与钼酸根摩尔比为5:1时,4个因素影响顺序为:铁锌离子摩尔比>反应pH>反应温度>反应时间。在铁锌离子摩尔比为0.98:1、pH=5.5、温度为78℃、时间为79 min的最佳条件下,磷酸根与钼酸根质量分数分别可达到34.79%和5.15%。盐雾试验结果表明,其耐盐雾时间与红丹接近,优于进口同类产品及市售磷酸锌。

关键词:磷钼酸复盐;磷酸盐;防锈颜料

中图分类号:TQ628.3;TQ132.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)10-0131-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.10.027

Optimization of polymetallic phosphomolybdate compound salts preparation by double-indicator response surface

YUAN Ai-qun*, CHEN Xin-yi, HUANG Yun-long, HUANG Zeng-wei, WU Sheng-fu, WEI Dong-ping
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China)

Abstract: Zinc-iron phosphomolybdate composite material is prepared by co-precipitation method. The effects of $\text{PO}_4^{3-}/\text{MoO}_4^{2-}$ molar ratio, $\text{Fe}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ molar ratio, reaction pH value, as well as reaction temperature and reaction time on the contents of phosphate and molybdate radicals in the product are investigated. Taking the contents of phosphate and molybdate radicals as the double-indicator response values, reaction conditions are optimized by the central composite design response surface. Product samples are characterized by SEM, XRD and FT-IR, and their anti-rust properties are detected through salt spray test. The results show that as the mole ratio of phosphate to molybdate is 5:1, the molar ratio of iron to zinc ions has the biggest effect, followed by reaction pH value, reaction temperature and reaction time in turn. The optimal conditions are as follows: the mole ratio of iron ion to zinc ion is 0.98:1, pH is 5.5, the temperature maintains at 78℃ and the time is 79 min. Under these optimal conditions, the contents of phosphate and molybdate radicals can reach 34.79% and 5.15%, respectively. Salt spray test verifies that the salt spray resistance time of the composite materials is close to that of red lead, and longer than that of similar imported products and commercial zinc phosphate.

Key words: phosphomolybdate compound salt; phosphates; antirust pigment

在磷酸盐、钼酸盐等无毒防腐颜料取代传统有毒铅系、铬系防锈颜料过程中发现,这些防锈颜料在涂料中的防锈性能优于红丹、锌铬黄^[1-2]。然而,实际应用中仍存在早期防锈能力偏弱、性价比不高、遮盖力不强、颗粒粗大、分散性差等不足^[3-4],为了完善磷酸盐防锈颜料的性能,早期采用降低颜料颗粒度的办法^[5-6],从降低颗粒尺寸来提高活性作用点,对提高分散性、贮存稳定性有很大帮助,但防锈性能改善不显著。后来人们又采用物理复合方法将多种磷酸盐物理机械混合制备混合型防锈颜料^[7-8],但如果混合不均匀、每种颜料未达到其颜料体积极

度,就易导致防锈效果不佳。通过化学反应将防锈颜料的基团键合发挥整体协同作用引起人们的关注,这些研究趋向于多金属阳离子、多阴离子基团键合,从而提高颜料的耐腐蚀性或开发颜料的其他功能^[9-12]。

笔者以本身具有优异防锈功能的锌离子和磷酸根离子为基础材料制备的多金属复合磷酸盐,添加铁离子和钼酸根离子^[13-14],充分利用原料各离子的协同防锈性能和滑石相粉体的自疏水特性^[15],合成滑石相的防锈颜料。该方法除了将物理防锈与化学防锈结合提高耐腐蚀性之外,还同时提高磷酸盐颜

收稿日期:2019-12-16;修回日期:2020-08-18

基金项目:国家自然科学基金项目(21666006)

作者简介:袁爱群(1967-),女,博士,教授,主要从事材料化学的研究,通讯联系人,aiqunyuan1999@sina.com。

料的着色力以及耐高温等性能;加入钼酸根协同磷酸根,提高了单一磷酸盐颜料的防锈性能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

所使用的原料均为分析纯试剂。

仪器: SUPRA 55 SappHire 场发射扫描电子显微镜,德国卡尔蔡司公司生产; MAGNA-IR 550 型傅里叶变换红外光谱仪,美国尼高力仪器公司生产; D/MAX-3C XRD 衍射仪,日本理学公司生产。

1.2 实验步骤

烧杯中加入一定量蒸馏水和 Na_2CO_3 , 450 r/min 搅拌下加热溶解,加入 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液,搅拌 10 min 之后加入 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 同时加 NaOH 调节 pH, 反应一定时间后抽滤洗涤, 100℃ 下干燥, 研磨, 得到粉末状产品。采用磷钼酸喹啉重量法测定磷酸根质量分数 Y_1 , 采用 GB-T-602-2002 测定钼酸根质量分数 Y_2 。

2 实验结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 $\text{PO}_4^{3-}/\text{MoO}_4^{2-}$ 摩尔比的影响

固定 $\text{Fe}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ 摩尔比为 1:1、pH=7、反应温度为 90℃、反应时间为 30 min、搅拌速率为 450 r/min, 考察 $\text{PO}_4^{3-}/\text{MoO}_4^{2-}$ 摩尔比对磷酸根质量分数和钼酸根质量分数的影响, 结果如图 1 所示。

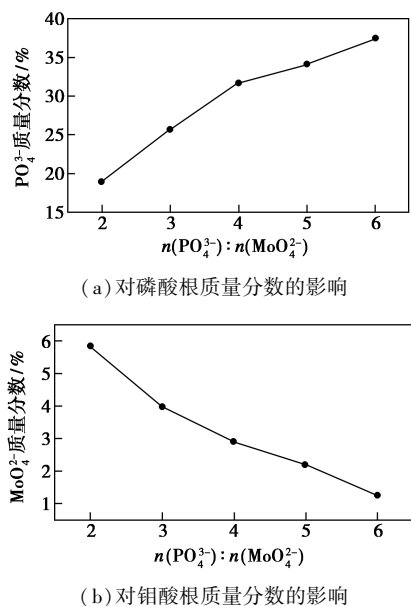


图 1 $\text{PO}_4^{3-}/\text{MoO}_4^{2-}$ 摩尔比对磷酸根质量分数和钼酸根质量分数的影响

从图 1 可以看出,随着 $\text{PO}_4^{3-}/\text{MoO}_4^{2-}$ 摩尔比的增加,产物中磷酸根质量分数不断地增大,钼酸根质量分数不断减小。根据本实验的设计原则,控制磷酸根质量分数保持在 30%~40% 之间,同时平衡两者的质量分数,当 $\text{PO}_4^{3-}/\text{MoO}_4^{2-}$ 摩尔比为 5:1 时,磷酸根的质量分数为 34.08%, 因此,将 $\text{PO}_4^{3-}/\text{MoO}_4^{2-}$ 摩尔比确定为 5:1。

2.1.2 $\text{Fe}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ 摩尔比的影响

在 $\text{PO}_4^{3-}/\text{MoO}_4^{2-}$ 摩尔比为 5:1、pH 为 7、反应温度为 90℃、反应时间为 30 min、搅拌速率为 450 r/min 时,滑石相阳离子 $\text{Fe}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ 摩尔比对磷酸根质量分数和钼质量分数的影响如图 2 所示。从图 2 中可以看出,随着 $\text{Fe}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ 摩尔比的不断增大,磷酸根质量分数不断地增大,而钼质量分数呈现先上升后下降的趋势,在 $\text{Fe}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ 摩尔比为 0.67 时达到最大值。由于 Fe^{3+} 的离子半径为 0.064 nm, 小于 Zn^{2+} 的离子半径 0.074 nm, 随着 Fe^{3+} 离子的增加,晶面原子密度增加,相邻金属离子间距减少,由于晶体结构所带正电荷增加,起平衡作用的阴离子数目也会同样增加,加上产物中钼质量分数较少,因此磷酸根受到的影响会比较大,磷酸根、钼质量分数增加的幅度会比较大,但是 $\text{Fe}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ 摩尔比为 0.67 时,受到磷酸根的抑制钼的质量分数反而会相应地减少。

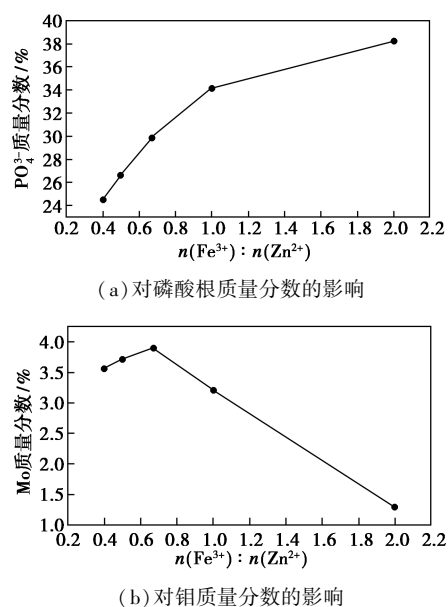
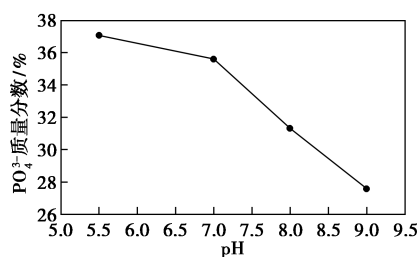


图 2 $\text{Fe}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ 摩尔比对磷酸根质量分数和钼质量分数的影响

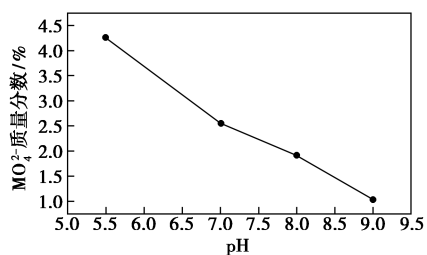
2.1.3 反应 pH 的影响

在 $\text{PO}_4^{3-}/\text{MoO}_4^{2-}$ 摩尔比为 5:1、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ 摩尔比为 1:1、反应温度为 90℃、反应时间为 30 min、搅拌

速率为 450 r/min 时,反应 pH 对磷酸根质量分数和钼酸根质量分数的影响如图 3 所示。



(a) 对磷酸根质量分数的影响



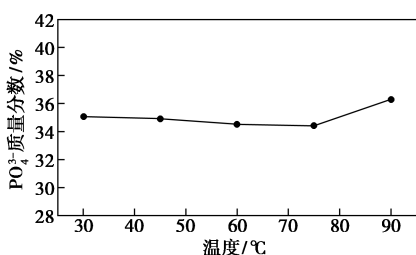
(b) 对钼酸根质量分数的影响

图 3 反应 pH 对磷酸根质量分数和钼酸根质量分数的影响

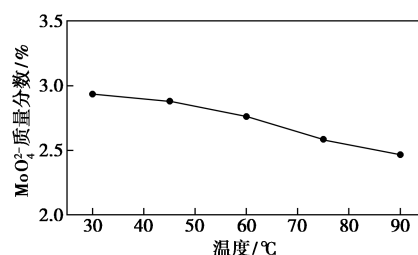
从图 3 中可以看出,随着 pH 的增大,磷酸根质量分数与钼酸根质量分数均呈下降的趋势。由于随着 pH 的增大,更多的 OH⁻ 结合进入滑石相,此时滑石相层板所带的正电荷因 OH⁻ 的影响,在层间起平衡作用的阴离子数就会相应减少。因此磷酸根质量分数与钼酸根质量分数都会相应减少。

2.1.4 反应温度的影响

在 PO₄³⁻/MoO₄²⁻ 摩尔比为 5:1、Fe³⁺/Zn²⁺ 摩尔比为 1:1、pH 为 7、反应时间为 30 min、搅拌速率为 450 r/min 时,反应温度对磷酸根质量分数和钼酸根质量分数的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出,反应温度对磷酸根、钼酸根的影响不是很显著,当温度从 30℃ 升高到 90℃,磷酸根质量分数先变化不大后略升高,而钼酸根质量分数缓慢降低,这是由于在前期的溶胶凝胶反应过程中,随着温度的升高,磷酸盐的溶解度逐渐降低,钼酸盐却升高,使得参加后期共沉淀反应的磷酸盐逐渐增多,钼酸盐逐渐减少。



(a) 对磷酸根质量分数的影响

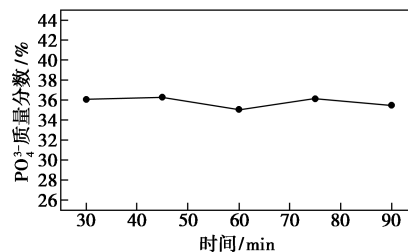


(b) 对钼酸根质量分数的影响

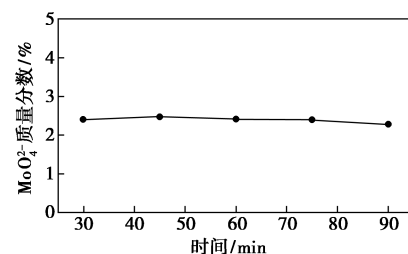
图 4 反应温度对磷酸根质量分数和钼酸根质量分数的影响

2.1.5 反应时间的影响

在 PO₄³⁻/MoO₄²⁻ 摩尔比为 5:1、Fe³⁺/Zn²⁺ 摩尔比为 1:1、pH 为 7、反应温度为 90℃、搅拌速率为 450 r/min 时,反应时间对磷酸根质量分数和钼酸根质量分数的影响如图 5 所示。



(a) 对磷酸根质量分数的影响



(b) 对钼酸根质量分数的影响

图 5 反应时间对磷酸根质量分数和钼酸根质量分数的影响

由图 5 可以看出,反应时间对磷酸根和钼酸根几乎没有影响。因此,反应时间只影响样品的晶型,并不影响磷酸根与钼酸根的插层。

2.2 响应面实验

在单因素实验基础上,固定 PO₄³⁻/MoO₄²⁻ 摩尔比为 5:1、搅拌速度为 450 r/min,采用中心复合设计 (CCD) 来设计实验内容。选择铁锌离子摩尔比 (X_1 : 0.5、0.75、1、1.25、1.5)、反应 pH (X_2 : 5.5、6.5、7.5、8.5、9)、反应温度 (X_3 : 20、35、50、65、80)、反应时间 (X_4 : 30、45、60、75、90) 4 个因素,以磷酸根质量分数 Y_1 与钼酸根质量分数 Y_2 为响应值,利用 Design-Expert 8.0.6 软件设计四因素五水平实验,

响应面优化实验结果如表 1 所示。

表 1 响应面实验结果

运行次数	X_1	X_2	X_3	X_4	Y_1	Y_2
1	1.00	7.5	65	50	32.43	2.77
2	1.25	6.5	80	35	36.32	2.28
3	0.75	8.5	50	65	29.75	3.18
4	0.75	6.5	50	65	31.21	4.44
5	0.75	8.5	50	35	29.62	3.50
6	1.00	7.5	65	20	32.54	2.99
7	1.25	8.5	50	35	32.97	1.83
8	1.25	8.5	80	35	32.32	1.15
9	1.25	8.5	50	65	32.93	1.41
10	1.00	7.5	65	80	32.20	2.84
11	1.00	7.5	95	50	33.23	1.96
12	1.00	7.5	65	50	32.50	2.34
13	1.00	5.5	65	50	35.93	4.76
14	1.00	7.5	65	50	32.37	2.80
15	0.75	6.5	80	65	31.81	3.92
16	0.75	8.5	80	65	29.88	3.10
17	1.25	8.5	80	65	32.32	1.62
18	0.50	7.5	65	50	26.57	3.96
19	1.25	6.5	80	65	36.75	2.37
20	0.75	8.5	80	35	30.35	2.73
21	1.50	7.5	65	50	34.77	1.13
22	1.00	9.5	65	50	31.51	2.42
23	0.75	6.5	80	35	31.89	3.94
24	1.25	6.5	50	65	36.53	2.63
25	1.00	7.5	65	50	32.97	2.76
26	0.75	6.5	50	35	31.21	4.44
27	1.25	6.5	50	35	35.93	2.64
28	1.00	7.5	65	50	32.20	2.71
29	1.00	7.5	65	50	32.35	2.80
30	1.00	7.5	35	50	33.05	2.68

利用 Design-Expert v8.0.6.1 软件对表 1 的实验数据进行处理,分别对磷酸根质量分数 Y_1 与钼酸根质量分数 Y_2 进行二次多项式拟合,得出产率的回归模型:

$$Y_1 = 32.47 + 1.95X_1 - 1.26X_2 + 0.077X_3 - 4.583 \times 10^{-3}X_4 - 0.53X_1X_2 - 0.17X_1X_3 + 0.088X_1X_4 - 0.14X_2X_3 - 0.083X_2X_4 - 0.051X_3X_4 - 0.43X_1^2 + 0.34X_2^2 +$$

$$0.19X_3^2 - 2.187 \times 10^{-3}X_4^2$$

$$Y_2 = 2.70 - 0.78X_1 - 0.52X_2 - 0.17X_3 - 0.022X_4 + 0.043X_1X_2 + 0.071X_1X_3 - 0.017X_1X_4 + 0.042X_2X_3 - 0.019X_2X_4 + 0.082X_3X_4 - 0.037X_1^2 + 0.22X_2^2 - 0.093X_3^2 + 0.055X_4^2$$

对上述回归方程进行方差分析,结果分别如表 2、表 3 所示,由表 2、表 3 中可以看出,模型的 F 检验结果均为 $P < 0.0001$,说明该模型对于响应值影响极显著,失拟项得出的 F 检验结果均为 $P > 0.05$,说明该模型失拟误差不显著,该响应面模型选择合适,用方程 Y_1 和 Y_2 拟合 4 个因素对磷酸根质量分数和钼质量分数之间的关系是可行的。对于磷酸根质量分数,其决定系数 $R^2 = 0.9918$,相关系数较高 ($R^2 > 0.99$),对于钼酸根质量分数,其决定系数 $R^2 = 0.9844$,相关系数同样较高,说明拟合有效。

表 2 磷酸根质量分数 Y_1 回归模型方差分析

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P	显著值
模型	145.73	14	10.41	130.01	<0.0001	**
X_1	91.07	1	91.07	1137.41	<0.0001	**
X_2	38.38	1	38.38	479.37	<0.0001	**
X_3	0.14	1	0.14	1.78	0.2019	
X_4	0.00	1	0.00	0.01	0.9378	
X_1X_2	4.48	1	4.48	56.00	<0.0001	**
X_1X_3	0.49	1	0.49	6.08	0.0263	*
X_1X_4	0.12	1	0.12	1.55	0.2320	
X_2X_3	0.33	1	0.33	4.09	0.0612	
X_2X_4	0.11	1	0.11	1.38	0.2583	
X_3X_4	0.04	1	0.04	0.51	0.4852	
X_1^2	5.01	1	5.01	62.52	<0.0001	**
X_2^2	3.08	1	3.08	38.52	<0.0001	**
X_3^2	0.99	1	0.99	12.41	0.0031	*
X_4^2	0.00	1	0.00	0.00	0.9682	
残差	1.20	15	0.08			
失拟项	0.85	10	0.09	1.22	0.4387	
纯误差	0.35	5	0.07			
总差	146.93	29				

表 3 钼酸根质量分数 Y_2 回归模型方差分析

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P	显著值
模型	23.79	14	1.7	67.46	<0.0001	**
X_1	14.42	1	14.42	572.36	<0.0001	**

续表						
来源	平方和	自由度	均方	F 值	P	显著性
X_2	6.48	1	6.48	257.18	<0.0001	* *
X_3	0.68	1	0.68	27	0.0001	*
X_4	0.01	1	0.01	0.46	0.5074	
X_1X_2	0.03	1	0.03	1.18	0.2942	
X_1X_3	0.08	1	0.08	3.21	0.0932	
X_1X_4	0	1	0	0.18	0.6811	
X_2X_3	0.03	1	0.03	1.11	0.3093	
X_2X_4	0.01	1	0.01	0.24	0.6345	
X_3X_4	0.11	1	0.11	4.22	0.0578	
X_1^2	0.04	1	0.04	1.51	0.2376	
X_2^2	1.37	1	1.37	54.45	<0.0001	* *
X_3^2	0.24	1	0.24	9.4	0.0078	*
X_4^2	0.08	1	0.08	3.34	0.0877	
残差	0.38	15	0.03			
失拟度	0.22	10	0.02	0.7	0.7078	
纯误差	0.16	5	0.03			
总差	24.16	29				

注: * * 表示 $P < 0.001$, 影响极显著; * 表示 $P < 0.05$, 影响显著。

表2的方差分析结果表明,铁锌离子摩尔比 X_1 、pH、 X_2 、 X_1X_2 、 X_1^2 、 X_2^2 对磷酸根质量分数影响极显著 ($P < 0.001$), X_1X_3 、 X_3^2 对其影响显著 ($P < 0.05$)。比较各因素的均方值得得,4因素对类水滑石相中磷酸根质量分数的影响顺序为:铁锌离子摩尔比>反应 pH>反应温度>反应时间。表3的方差分析结果表明,铁锌离子摩尔比 X_1 、pH、 X_2 、 X_2^2 对钼酸根质量分数影响极显著 ($P < 0.001$), X_3 、 X_3^2 对其影响显著 ($P < 0.05$)。比较各因素的均方值得得,4因素对类水滑石相中磷酸根质量分数的影响顺序为:铁锌离子摩尔比>反应 pH>反应温度>反应时间。得到最优条件为:铁锌离子摩尔比 0.98:1、pH = 5.5、反应温度为 78℃、反应时间为 79 min,此时磷酸根的质量分数为 36.77%,钼酸根的质量分数为 5.01%。选取最优工艺条件重复实验 5 次,得到磷酸根质量分数分别为 34.90%、34.39%、35.07%、34.88%、34.70%,平均值为 34.79%;钼酸根质量分数分别为 5.20%、5.05%、5.22%、5.18%、5.10%,平均值为 5.15%。

2.3 产物的表征

最优条件下产物的 XRD 图谱如图 6 所示。由图 6 中可以看出,产品的结晶性较差,因为是复盐,

衍射峰较多,样品粉末在 2θ 为 11.34、24.66、15.18° 和 61.18° 处分别出现类似水滑石层状结构的 (003)、(006)、(009) 和 (110) 晶面的特征衍射峰,根据布拉格方程计算 (003) 晶面间距 d 值为 0.78 nm,因为反应产物中存在 3 种不同阴离子:碳酸根、磷酸根、钼酸根, MoO_4^{2-} 层板间距为 0.76 nm, PO_4^{3-} 水滑石的层板间距为 0.97 nm, CO_3^{2-} 层板间距为 0.78 nm,因此,层间距在宏观上检测出来将在这 3 种层间距之间。经测定其中的铁质量分数为 19.51%,锌质量分数为 23.88%,结合磷酸根质量分数为 34.79%,钼酸根质量分数为 5.15%,制备的多金属磷酸盐产物可能为 $\text{Zn}_{0.51}\text{Fe}_{0.49}(\text{OH})_{0.88}(\text{PO}_4)_{0.49}(\text{MoO}_4)_{0.07}$ 、 $\text{Zn}_{0.51}\text{Fe}_{0.49}(\text{CO}_3)_{0.37}(\text{PO}_4)_{0.53}(\text{MoO}_4)_{0.08}$ 的混合物。

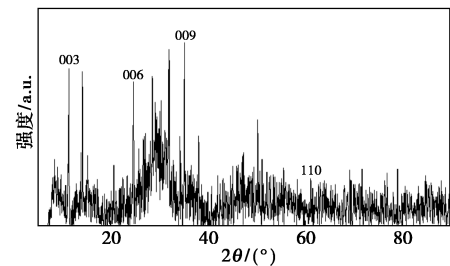


图 6 最优条件下样品 XRD 图

最优条件下产物的 SEM 图如图 7 所示。从图 7 可以看出,多金属磷酸复盐为米粒状形貌,颗粒细小较为均匀,大小在 20~50 nm,有少许团聚,即使是团聚体颗粒其粒径 < 100 nm,说明制备的产品为纳米级颗粒。

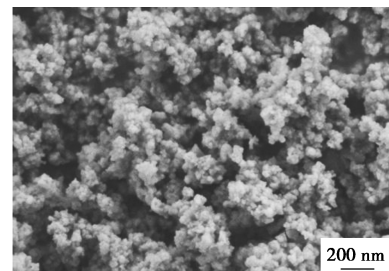


图 7 最优条件下样品的 SEM 图

最优条件下样品的 FT-IR 谱图如图 8 所示。从图 8 中可知,在 3425 cm^{-1} 附近有大而宽的吸收峰,属于产物之间水分子的 H—O—H 伸缩振动和—OH 对称收缩; 1630 cm^{-1} 左右处出现的小峰则属于结晶水—OH 的弯曲振动峰;由于磷酸根是一个对称的正四面体结构,故在 1046 cm^{-1} 附近峰为 P—O 伸缩振动产生的;在 1380 cm^{-1} 附近的吸收峰

为碳酸根离子中的 C—O 不对称伸缩振动;847 cm^{-1} 附近的吸收峰为钼酸根离子中 Mo—O—Mo 的反对称伸缩振动;470、552 cm^{-1} 这两处的吸收峰为金属—氧 O—M—O (M=Zn、Fe) 的弯曲振动。

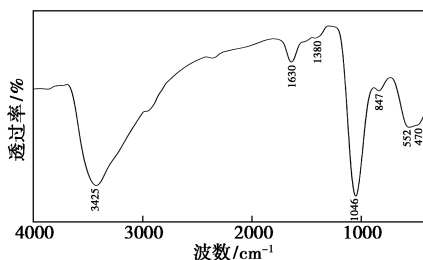


图 8 最优条件下样品 FT-IR 谱图

2.4 应用测试及机理分析

采用溶剂型双组份环氧体系进行性能测试,并与市售磷酸锌、进口多金属磷酸复盐颜料、红丹进行对比,经中性盐雾试验,红丹涂层为 384 h、市售磷酸锌 144 h、进口多金属磷酸复盐 336 h,本试验产品为 360 h。可见,本实验产品与红丹接近,比市售磷酸锌高 200%,比进口多金属磷酸复盐高 10%,差距还不是很大,但价格相对便宜,因此完全可以取代进口多金属磷酸复盐。

多金属磷酸复盐之所以具备良好的防锈性能,是因为集合了磷酸根、钼酸根与金属形成螯合物的化学防锈作用,还集合了锌离子形成难溶性络合物起到的阴极保护作用,同时使得产物带黄色,改变了传统磷酸盐均为白色的现状,丰富了磷酸盐颜料的着色作用。

3 结论

采用共沉淀法制备多金属磷酸复盐,固定磷酸根与钼酸根的摩尔比为 5:1,以磷酸根质量分数、钼质量分数为双指标,采用响应面实验得到 4 个因素 pH、阳离子摩尔比、反应温度和反应时间对磷酸根质量分数、钼质量分数的影响顺序为:铁锌离子摩尔比>反应 pH>反应温度>反应时间,最优条件为:铁锌离子摩尔比为 0.98:1、pH=5.5、温度为 78℃、时间为 79 min,此时产物磷酸根质量分数为 34.79%,钼酸根质量分数为 5.15%。通过与红丹、市售磷酸锌和进口多金属磷酸复盐比较,其耐盐雾性接近红丹或高于后两者,由于阴、阳离子的协同作用,制得的多金属磷酸复盐产物具有优异的防锈性能。

参考文献

- [1] Zhang Lashuang, Jiang Yue, Zai Wei, *et al.* Fabrication of superhydrophobic calcium phosphate coating on Mg-Zn-Ca alloy and its corrosion resistance[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2017, 26(12): 6117-6129.
- [2] Hao Yongsheng, Liu Fuchun, Han En-Hou, *et al.* The mechanism of inhibition by zinc phosphate in an epoxy coating[J]. *Corrosion Science*, 2013, 69: 77-86.
- [3] 袁爱群, 房伟, 白丽娟, 等. 第二代无毒活性磷酸盐防腐颜料的研究进展[J]. *涂料工业*, 2008, 38(8): 68-71.
- [4] Naderi R, Arman S Y, Fouladvand Sh. Investigation on the inhibition synergism of new generations of phosphate-based anticorrosion pigments[J]. *Dyes and Pigments*, 2014, 105: 23-33.
- [5] 袁爱群, 周泽广, 白丽娟, 等. 机械力化学湿法一步制备表面修饰磷酸锌微粉[J]. *无机盐工业*, 2006, 38(6): 24-26.
- [6] Tamilselvi M, Kamaraj P, Arthanareeswari M, *et al.* Nano zinc phosphate coatings for enhanced corrosion resistance of mild steel[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 327: 218-225.
- [7] 陈东初, 刘娅莉, 郑家燊. 环保型磷酸盐防锈颜料在集装箱箱底涂料中的应用[J]. *表面技术*, 2002, 31(4): 43-47.
- [8] 杨小刚, 张婷, 王森, 等. 磷酸锌/云铁灰环氧涂层防腐性能的研究[J]. *涂料工业*, 2011, 41(3): 10-13.
- [9] 袁爱群, 周泽广, 黄增尉, 等. 活性超细含钾磷酸锌的制备及其活化机理的研究[J]. *涂料工业*, 2006, 36(12): 11-13.
- [10] 袁爱群, 杨博, 徐家燕, 等. 化学键合型锌粉的制备及其防腐性能[J]. *中国粉体技术*, 2015, 21(5): 48-52.
- [11] Molina J, Puig M, Gimeno M J, *et al.* Influence of zinc molybdenum phosphate pigment on coatings performance studied by electrochemical methods[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 97: 244-253.
- [12] Mousavifard S M, Mohammadi Nouri Malek P, Attar M M, *et al.* The effects of zinc aluminum phosphate (ZPA) and zinc aluminum polyphosphate (ZAPP) mixtures on corrosion inhibition performance of epoxy/polyamide coating[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19(3): 1031-1039.
- [13] Puig M, Gimeno M J, Gracenea J J, *et al.* Anticorrosive properties enhancement in powder coating duplex systems by means of ZMP anticorrosive pigment. Assessment by electrochemical techniques[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(12): 1993-1999.
- [14] Song Weiqiang, Yang Lantao, Ma Xi, *et al.* Effects of CaO and MgO on anticorrosive performance of aluminum dihydrogen triphosphate on mild steel[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(40): 13578-13585.
- [15] Singh H K, Yeole K V, Mhaske S T. Synthesis and characterization of layer-by-layer assembled magnesium zinc molybdate nanocontainer for anticorrosive application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 295: 414-426. ■