

# AlPO<sub>4</sub> 环境障碍涂层材料水氧腐蚀性能研究

陈贤鸿, 成来飞, 王一光, 张立同, 洪智亮, 吴雅惠  
(西北工业大学 超高温结构复合材料国防科技重点实验室, 西安 710072)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法合成了一种 AlPO<sub>4</sub> 环境障碍涂层材料, 测定了其热膨胀系数, 在 1350℃、50vol% H<sub>2</sub>O/50vol% O<sub>2</sub>、 $1.013 \times 10^5$  Pa、气体流速 0.085cm/s 的水氧耦合环境中研究了其抗水氧腐蚀性能, 并利用 X 射线衍射仪、能谱分析仪和扫描电子显微镜分析了材料组成和微观结构。结果表明, AlPO<sub>4</sub> 与 C/SiC 复合材料热膨胀基本匹配, 抗水氧腐蚀性能良好。主要存在的问题是 AlPO<sub>4</sub> 分解引起的失重, 二氧化硅会加速其分解。

**关键词:** 环境障碍涂层; AlPO<sub>4</sub>; 相容性; 水氧腐蚀

**中图分类号:** TB323

**文献标识码:** A

## Corrosion Behavior of AlPO<sub>4</sub> as Environmental Barrier Coating in Water Vapor Environment

CHEN Xian-Hong, CHENG Lai-Fei, WANG Yi-Guang,  
ZHANG Li-Tong, HONG Zhi-Liang, WU Ya-Hui

(National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** AlPO<sub>4</sub> was synthesized by a Sol-Gel method. Its coefficient of thermal expansion (CTE) was measured by dilatometer. Its corrosion behavior was tested in an environment of 50vol% H<sub>2</sub>O/50vol% O<sub>2</sub> with a flow rate of 0.085cm/s at 1350℃. The phases and composition of the samples were analyzed by X-ray diffraction and Energy Dispersive Spectroscopy. The microstructures of AlPO<sub>4</sub> were characterized by Scanning Electron Microscope. The results indicate that the CTE of AlPO<sub>4</sub> matches with that of C/SiC composites and its corrosion resistance is much better than that of SiC. However, the decomposition of AlPO<sub>4</sub> at high temperatures is the main problem in the water vapor environment, which will be accelerated in combination with silica.

**Key words:** environmental barrier coating; AlPO<sub>4</sub>; compatibility; water vapor corrosion

C/SiC 复合材料拥有高比强、高比模、耐高温、抗烧蚀、抗氧化和低密度等优点, 现已在航空发动机热端部件上获得应用<sup>[1]</sup>。C/SiC 在干氧环境中, 表面形成一层致密的 SiO<sub>2</sub> 膜, 具有极好的抗氧化性能。但在燃气环境中, SiO<sub>2</sub> 会与水蒸汽发生反应生成挥发性的 Si(OH)<sub>4</sub>(g), 从而造成材料损失, 降低 C/SiC 的性能<sup>[2-10]</sup>。

环境障碍涂层 (Environmental Barrier Coatings, EBCs) 可大大降低水蒸汽对 C/SiC 的腐蚀, 有效地解决 C/SiC 在燃气环境中性能急剧下降的难题。第一代环境障碍涂层是基于氧化钇稳定氧化锆 (YSZ) 和莫

来石的涂层体系。但在长期热震的情况下, YSZ 和莫来石热膨胀失配会造成涂层开裂和分层, 导致环境障碍涂层失效<sup>[11-15]</sup>。于是 Lee 等<sup>[15-19]</sup>发展了第二代环境障碍涂层: 钡锶铝硅 (BSAS) 体系。但是 BSAS 具有较大的挥发速率<sup>[18]</sup>, 且与 SiO<sub>2</sub> 发生反应生成低熔点 (约 1300℃) 的玻璃相<sup>[18]</sup>, 导致环境障碍涂层性能在超过 1300℃ 时恶化。因此 Lee<sup>[18]</sup> 和 Shunkichi 等<sup>[13,20,21]</sup>研究发展了第三代环境障碍涂层: 稀土硅酸盐涂层体系。稀土硅酸盐具有更耐高温、更低挥发速率、更好化学稳定性等优点, 而且与莫来石和 BSAS 均有良好的化学相容性。但是, 第二、三代环境障碍涂

层都采用了硅酸盐的材料体系,总会出现 Si—O 键与水蒸汽反应的情况,没有从根本上解决问题. 因此有必要探索新的非硅基的环境障碍涂层材料—— $\text{AlPO}_4$ <sup>[22-24]</sup>. 本工作采用溶胶-凝胶法合成了  $\text{AlPO}_4$ , 并考核了其在 1350℃ 作为 C/SiC 环境障碍涂层的可行性.

## 1 实验

### 1.1 试样制备

原料选用  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (天津市红岩化学试剂厂) 和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (洛阳津青工贸有限公司), 分别溶于水, 按照一定 Al/P 比混合, 搅拌均匀得到溶胶, 蒸发得到干凝胶. 差热分析曲线 (图 1) 显示,  $\text{AlPO}_4$  在 1090℃ 出现一个明显的吸热峰, 此吸热峰是由于  $\text{AlPO}_4$  的析晶所造成的. 因此在预处理  $\text{AlPO}_4$  干凝胶时, 在 1090℃ 保温 3h, 使  $\text{AlPO}_4$  充分结晶, 得到稳定的  $\text{AlPO}_4$  结晶相<sup>[23]</sup>.

预处理后的  $\text{AlPO}_4$  经过研磨得到粉体 A, 并压制得到试样 A'. 因 C/SiC 在使用过程中, SiC 会氧化生成  $\text{SiO}_2$ , 需考虑  $\text{AlPO}_4$  和  $\text{SiO}_2$  的相容性, 故在  $\text{AlPO}_4$  中引入  $\text{SiO}_2$  得到粉体 B, 并压制得到试样 B'. 试样 A'、B' 均为 25mm×4mm×4mm 的长条. 试样 A'、B' 和粉体 A、B 均在管式炉 (合肥科晶—GSL1600) 中经过 1350℃ 烧结处理.

### 1.2 水氧耦合腐蚀实验

水氧耦合腐蚀设备示意图如图 2 所示. 水浴炉温度为 82.3℃, 用 50mL/min 的  $\text{O}_2$  作为载气将水蒸汽带入炉膛中, 在连接广口瓶与刚玉管的橡胶管上缠加热带, 防止水蒸汽冷凝回流. 通过以上方法得到 50vol%  $\text{H}_2\text{O}$ /50vol%  $\text{O}_2$ , 气体流速 0.085cm/s 的水氧混合气体.

将试样 A'、B' 和粉体 A、B (各 2g) 放入 1350℃, 50vol%  $\text{H}_2\text{O}$ /50vol%  $\text{O}_2$ ,  $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ , 气体流速 0.085cm/s 的水氧耦合环境中腐蚀. 每隔一定时间将

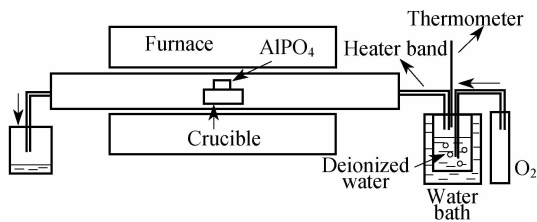


图2 水氧耦合腐蚀设备示意图

Fig. 2 Schematic of furnace for water vapor corrosion

试样从炉管中缓慢取出称重, 准确记录重量变化, 检测结构和物相的变化.

### 1.3 检测和分析

粉体 A、B 的重量变化由电子天平测定 (DeltaRange Mettler Toledo AG204 German, 精度为 0.1mg), 比表面积由气体吸附仪测定 (NOVA1000 Quantachrome U. S. A).  $\text{AlPO}_4$  的热膨胀系数由热膨胀仪测定 (Netzsch DIL 402C German). 试样 A'、B' 的形貌由扫描电子显微镜表征 (JEOL6700F Tokyo Japan), 成分由能谱分析仪分析, 相组成由 X 射线衍射仪确定 (Rigaku D/max-2400 Tokyo Japan).

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{AlPO}_4$ 的热膨胀系数、相组成和比表面积

通过热膨胀仪测定试样 A' ( $\text{AlPO}_4$ ) 和 B' ( $\text{AlPO}_4 + \text{SiO}_2$ ), 得知其在 1150 ~ 1400℃ 热膨胀系数均在  $5.0 \times 10^{-6} \sim 7.0 \times 10^{-6}/\text{K}$  之间, 与 C/SiC 基本匹配<sup>[18]</sup>. 经过 1090℃ 保温处理的  $\text{AlPO}_4$  为稳定的结晶相, 不会发生相变, 具有良好的稳定性. 通过气体吸附仪采用 BET 法测得, 粉体 A、B 的比表面积分别为  $0.41 \text{m}^2/\text{g}$  和  $0.29 \text{m}^2/\text{g}$ .

### 2.2 $\text{AlPO}_4$ 的抗水氧腐蚀性能

在 1350℃, 50vol%  $\text{H}_2\text{O}$ /50vol%  $\text{O}_2$ ,  $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ , 气体流速 0.085cm/s 的水氧耦合环境下,  $\text{AlPO}_4$  的失重曲线如图 3 所示. 由 Opila<sup>[3]</sup> 的工作可知, 试样的失重与时间遵循线性关系:

$$\Delta w = k_1 t \quad (1)$$

式中:  $\Delta w$ —单位面积上的失重

$k_1$ —单位面积上的失重率

$t$ —水氧腐蚀时间

其中  $k_1$  是衡量抗水氧腐蚀性能强弱的重要参数. 根据公式 (1) 计算得  $\text{AlPO}_4$  在上述条件下的  $k_1$  为  $8.28 \times 10^{-5} \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ . Opila<sup>[3,10]</sup> 测定 SiC 的  $k_1$  如表 1 所示.

Opila<sup>[3,9]</sup> 指出 SiC 反应生成  $\text{Si}(\text{OH})_4$  的挥发速率遵循以下关系式 (2):

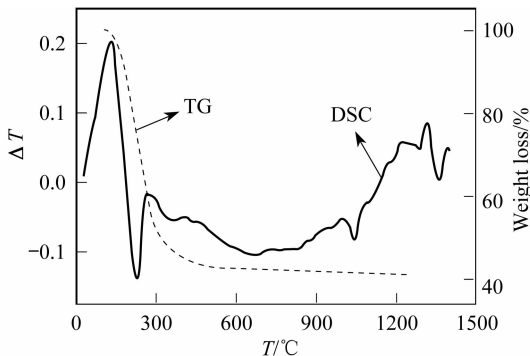


图1  $\text{AlPO}_4$  的 DSC 和 TG 曲线

Fig. 1 DSC-TG curve of  $\text{AlPO}_4$

$$V_{挥} \propto \frac{v^{\frac{1}{2}} \times (P_{H_2O})^2}{P_{总}^{\frac{1}{2}}}$$

(2)

式中: $V_{挥}$ —Si(OH)<sub>4</sub> 的挥发速率  
 $v$ —水氧耦合气体流速  
 $P_{总}$ —水氧耦合气体的总压  
 $P_{H_2O}$ —水氧耦合气体中水蒸汽的分压

将 Opila<sup>[3,10]</sup> 中的水氧腐蚀条件转换为与本实验相同条件时, SiC 的  $k_1$  如表 2 所示. 比较两者可知, AlPO<sub>4</sub> 的  $k_1$  比 SiC 的小很多, 存在数量级的差别. 可见 AlPO<sub>4</sub> 具有良好的抗水氧腐蚀性能.

图 4 表明试样表面元素比例基本保持不变. 图 5 显示腐蚀后 AlPO<sub>4</sub> 粉体中出现了少量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 如图

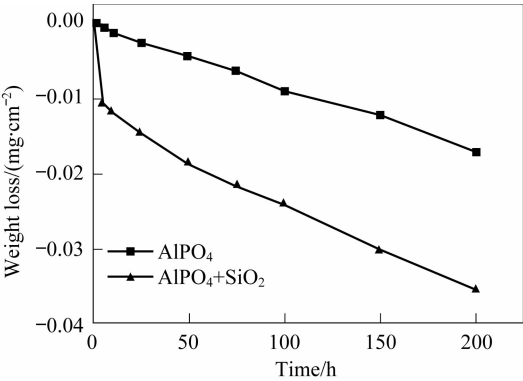


图 3 AlPO<sub>4</sub> 和 AlPO<sub>4</sub> + SiO<sub>2</sub> 试样在 1350℃、50 vol% H<sub>2</sub>O/50vol% O<sub>2</sub>、流速 0.085cm/s 气氛中腐蚀失重曲线  
Fig.3 Weight loss of AlPO<sub>4</sub> and AlPO<sub>4</sub> + SiO<sub>2</sub> in 50vol% H<sub>2</sub>O/50vol% O<sub>2</sub> water vapor flowing at 0.085cm/s (1350℃, 1.013 × 10<sup>5</sup> Pa)

表 1 文献[3,10]中 SiC 的  $k_1$  值  
Table 1 Linear recession rates ( $k_1$ ) of SiC obtained from Ref. [3,10]

Temperature/℃	$k_1 / (mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1})$		
	SiC <sup>[3]</sup>	Pre-oxidized SiC <sup>[3]</sup>	SiC <sup>[10]</sup>
1200	$1.64 \times 10^{-3}$	$3.80 \times 10^{-3}$	$3.74 \times 10^{-3}$
1300	$1.92 \times 10^{-3}$	$3.54 \times 10^{-3}$	$4.23 \times 10^{-3}$
1400	$3.99 \times 10^{-3}$	$3.73 \times 10^{-3}$	$4.27 \times 10^{-3}$

表 2 将文献[3,10]的腐蚀条件转化为本实验条件时 SiC 的  $k_1$  值  
Table 2 The transformed linear recession rates( $k_1$ ) of SiC obtained from Ref. [3,10] in the present conditions

Temperature/℃	$k_1 / (mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1})$		
	SiC <sup>[3]</sup>	Pre-oxidized SiC <sup>[3]</sup>	SiC <sup>[10]</sup>
1200	$2.28 \times 10^{-4}$	$5.28 \times 10^{-4}$	$5.19 \times 10^{-4}$
1300	$2.67 \times 10^{-4}$	$4.92 \times 10^{-4}$	$5.88 \times 10^{-4}$
1400	$5.54 \times 10^{-4}$	$5.18 \times 10^{-4}$	$5.93 \times 10^{-4}$

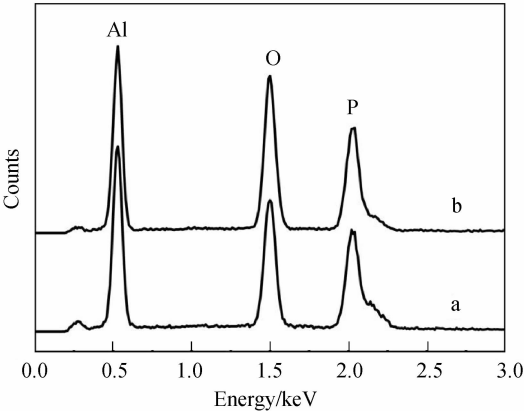


图 4 AlPO<sub>4</sub> 腐蚀 200h 前(a)、后(b)的能谱分析图  
Fig.4 EDS analysis of AlPO<sub>4</sub> before corrosion (a), after 200h corrosion (b)

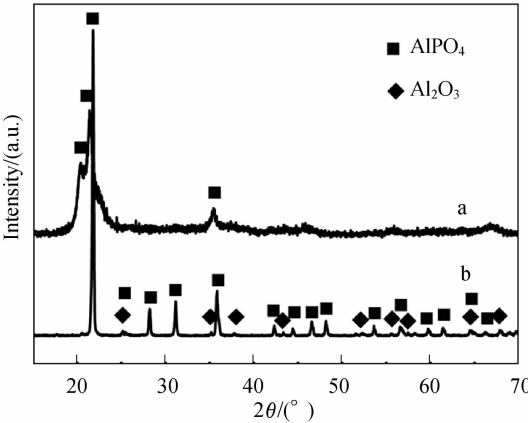
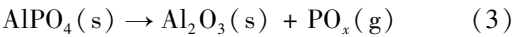


图 5 AlPO<sub>4</sub> 腐蚀 200h 前(a)、后(b)的 XRD 图谱  
Fig.5 XRD patterns of AlPO<sub>4</sub> powder before corrosion (a) and after 200h corrosion (b)

6 所示, 腐蚀前试样表面较平整, 腐蚀后出现了很多孔洞. 因 AlPO<sub>4</sub> 一般不与水反应, 根据上述试验结果可认为试样表面存在反应(3), 试样表面的孔洞是由在高温水氧环境中 AlPO<sub>4</sub> 分解出的含磷气体造成, 反应(3)也说明出现少量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的现象.



进一步试验得出, 降低试验温度会减弱 AlPO<sub>4</sub> 的分解, 在 1250℃、50vol% H<sub>2</sub>O/50vol% O<sub>2</sub>、1.013 × 10<sup>5</sup> Pa、气体流速 0.085cm/s 的水氧耦合环境下 AlPO<sub>4</sub> 的  $k_1$  为 1.12 × 10<sup>-5</sup> mg · cm<sup>-2</sup> · h<sup>-1</sup>, 不到 1350℃ 的 1/7. 可见在较低温度下, AlPO<sub>4</sub> 具有良好的稳定性.

由上述分析可知, 试样的重量变化是由 AlPO<sub>4</sub> 高温分解造成的, 而不是水对 AlPO<sub>4</sub> 的腐蚀, 体现出了 AlPO<sub>4</sub> 良好的抗水氧腐蚀性.

综上所述, AlPO<sub>4</sub> 具有与 C/SiC 相匹配的热膨胀系数, 良好的相稳定性和良好的抗水氧腐蚀性能, 满足了作为环境障碍涂层材料的三个基本要求.

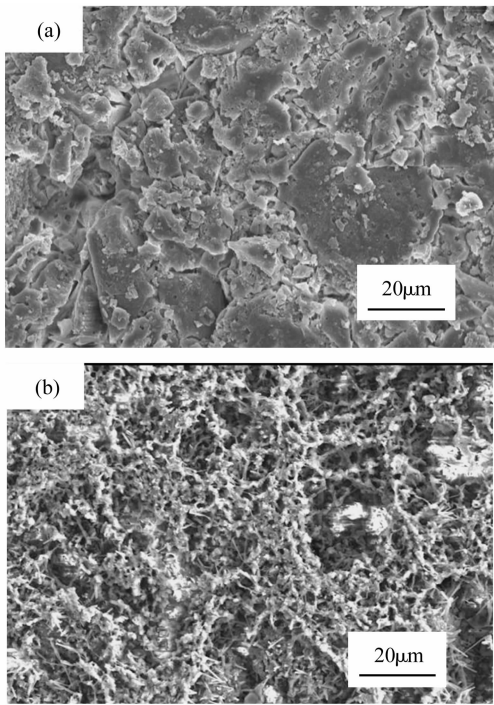


图 6  $\text{AlPO}_4$  腐蚀 200h 前(a)、后(b)时的扫描电镜照片  
Fig. 6 SEM morphologies of  $\text{AlPO}_4$  before corrosion (a) and after 200h corrosion (b)

2.3  $\text{AlPO}_4$  与  $\text{SiO}_2$  的相容性

$\text{AlPO}_4$  环境障碍涂层作为 C/SiC 的保护涂层时,因 SiC 会氧化生成  $\text{SiO}_2$ ,故需考虑  $\text{AlPO}_4$  与  $\text{SiO}_2$  的化学相容性问题.为此在  $\text{AlPO}_4$  中引入一定量的  $\text{SiO}_2$ ,并在 1350℃、50vol%  $\text{H}_2\text{O}$ /50vol%  $\text{O}_2$ 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、气体流速 0.085cm/s 的水氧耦合环境下进行水氧腐蚀实验,得到  $\text{AlPO}_4 + \text{SiO}_2$  的失重曲线如图 3 所示.由公式 (1) 计算得  $\text{AlPO}_4 + \text{SiO}_2$  试样 5h 之后的  $k_1$  为  $1.23 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ,比  $\text{AlPO}_4$  的  $k_1$  高出 50%.

图 3 显示了试样前 5h 重量急剧下降,5h 后失重率明显下降.分析其原因可能是前 5h  $\text{SiO}_2$  与  $\text{AlPO}_4$  发生了反应(4),生成了莫来石,而  $\text{AlPO}_4$  被  $\text{SiO}_2$  抢走铝后发生了分解,生成了一种含磷的气体.除此之外,还存在  $\text{SiO}_2$  和莫来石被水蒸汽腐蚀生成挥发性  $\text{Si}(\text{OH})_4$  气体的情况.多种反应同时发生才导致了初期试样重量的巨大变化.5h 之后,引入的  $\text{SiO}_2$  已经消耗完(或参与反应生成莫来石,或被水蒸汽腐蚀),此时试样失重是由  $\text{AlPO}_4$  分解和莫来石腐蚀引起的,因此失重率较前 5h 明显下降,达到一个较低的失重速率.

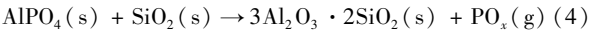


图 7 表明腐蚀后的  $\text{AlPO}_4 + \text{SiO}_2$  表面磷元素流失严重,几乎不残留磷元素.图 8 显示试样表面基本

不存在  $\text{AlPO}_4$ ,取而代之的是莫来石和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .如图 9 所示腐蚀后粉体中  $\text{AlPO}_4$  含量较腐蚀前明显减少,还出现了腐蚀前不存在的莫来石和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .根据 Lee 的莫来石涂层水氧腐蚀实验可知<sup>[15,19]</sup>,在涂层表面会形成多孔、疏松的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层,在本实验中也发生了类似的情况.进一步观察  $\text{AlPO}_4 + \text{SiO}_2$  块体的横截面,发现试样内部的磷基本没有流失.分析原因可能是由于试样中的  $\text{SiO}_2$  向外扩散,在水氧耦合环境作用下将表面的  $\text{AlPO}_4$  消耗殆尽,即  $\text{SiO}_2$  加速了  $\text{AlPO}_4$  的分解,而在试样内部只发生  $\text{AlPO}_4$  微量的分解.如图 10 所示,腐蚀前试样表面比较平整,腐蚀后出现了多孔、疏松的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层.分析  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层的形成可能存在以下三个方面的原因:一是  $\text{SiO}_2$  加速了  $\text{AlPO}_4$  的分解,气体挥发后留下的;二是水蒸汽对莫来石的腐蚀;三是水蒸汽对  $\text{SiO}_2$  的腐蚀.

由上述分析可见, $\text{AlPO}_4$  与  $\text{SiO}_2$  能发生反应,相容性存在问题,且  $\text{SiO}_2$  的存在会加速  $\text{AlPO}_4$  的分解.

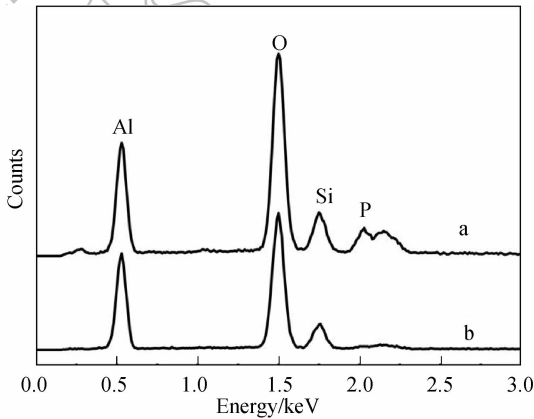


图 7  $\text{AlPO}_4 + \text{SiO}_2$  试样腐蚀 300h 前(a)、后(b)的能谱分析图  
Fig. 7 EDS analysis of  $\text{AlPO}_4 + \text{SiO}_2$  before corrosion (a) and after 300h corrosion (b)

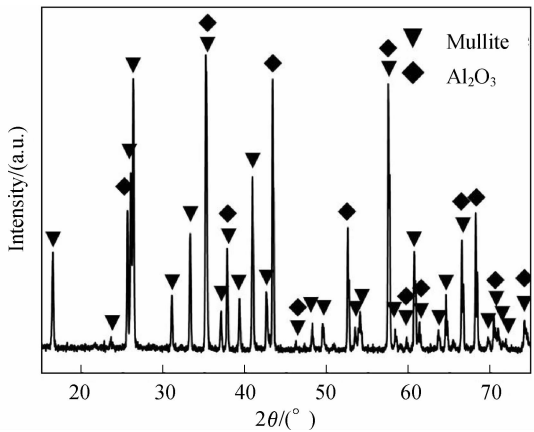


图 8  $\text{AlPO}_4 + \text{SiO}_2$  块状试样 200h 腐蚀后表面的 XRD 图谱  
Fig. 8 XRD patterns of  $\text{AlPO}_4 + \text{SiO}_2$  bulk after 200h corrosion

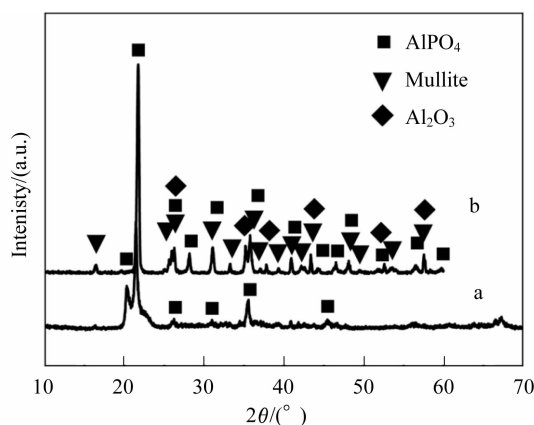


图9  $\text{AlPO}_4 + \text{SiO}_2$  粉状试样 200h 腐蚀前(a), 后(b)的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of  $\text{AlPO}_4 + \text{SiO}_2$  powders before corrosion (a) and after 200h corrosion (b)

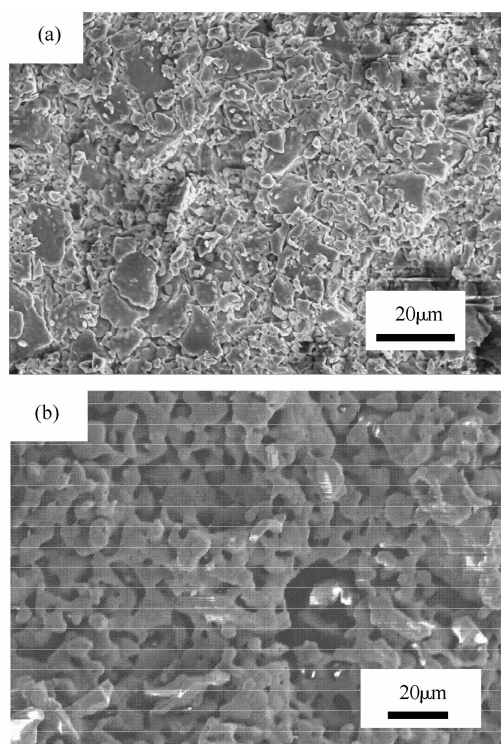


图10  $\text{AlPO}_4 + \text{SiO}_2$  试样腐蚀 300h 前(a)、后(b)时的扫描电镜照片

Fig. 10 SEM morphologies of  $\text{AlPO}_4 + \text{SiO}_2$  before corrosion (a) and after 300h corrosion (b)

### 3 结论

- 1) 通过溶胶-凝胶法合成了  $\text{AlPO}_4$ , 测得在 1150 ~ 1400℃  $\text{AlPO}_4$  具有与 C/SiC 相匹配的热膨胀系数。
- 2) 通过在 1250℃/1350℃、50vol%  $\text{H}_2\text{O}$ /50vol%  $\text{O}_2$ 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、气体流速 0.085cm/s 的水氧耦合环境下的腐蚀实验得知, 较低温度(1250℃)下  $\text{AlPO}_4$

具有良好的稳定性, 1350℃ 时  $\text{AlPO}_4$  存在一定的分解, 随着温度的升高,  $\text{AlPO}_4$  的分解速率有上升的趋势。

3) 通过在 1350℃、50vol%  $\text{H}_2\text{O}$ /50vol%  $\text{O}_2$ 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、气体流速 0.085cm/s 的水氧耦合环境下的腐蚀实验得知,  $\text{SiO}_2$  的存在会加剧  $\text{AlPO}_4$  的分解,  $\text{AlPO}_4$  与  $\text{SiO}_2$  的化学相容性不好。

### 参考文献:

- [1] 张立同, 成来飞, 徐永东. 航空制造技术, 2003, **1**:24-32.
- [2] Opila E J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86**(8):1238-1248.
- [3] Opila E J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80**(1):197-205.
- [4] Opila E J, Nguyen Q N. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**(7):1949-1952.
- [5] Opila E J, Fox D S, Jacobson N S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80**(4):1009-1012.
- [6] Robinson R C, Smialek J L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(7):1817-1825.
- [7] Jacobson N S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76**(1):3-28.
- [8] Jacobson N S, Opila E J, Myers D L, et al. *J. Chem. Thermodynamics*, 2005, **37**(10):1130-1137.
- [9] Opila E J, Smialek J L, Robinson R C, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(7):1826-1834.
- [10] Opila E J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(3):625-636.
- [11] Lee K N, Miller R A, Jacobson N S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**(3):705-710.
- [12] Lee K N, Miller R A. *Surface and Coatings Technology*, 1996, **86-87**:142-148.
- [13] Ueno Shunkichi, Ohji Tatsuki, Lin Hua-Tay. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28**(2):431-435.
- [14] Krishnamurthy R, Sheldon B W, Haynes J A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(5):1099-1107.
- [15] Jacobson N S, Opila E J, Lee K N. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2001, **5**(4):301-309.
- [16] Lee K N, Fox D S, Eldridge J I, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86**(8):1299-1306.
- [17] Ramachandra C, Lee K N, Tewari S N. *Surface and Coatings Technology*, 2003, **172**(2-3):150-157.
- [18] Lee K N, Fox D S, Bansal N P. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25**(7):1705-1715.
- [19] Lee K N. *Surface and Coatings Technology*, 2000, **133-134**:1-7.
- [20] Shunkichi Ueno, Doni Jayaseelan, Tatsuki Ohji. *Ceramics International*, 2006, **32**(4):451-455.
- [21] Ueno Shunkichi, Ohji Tatsuki, Lin Hua-Tay. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2006, **7**(1):20-23.
- [22] Sambasivan S, Steiner K A, Rangan K K. Aluminum phosphate coatings, US: 0206267 A1 2004.
- [23] Sambasivan S, Steiner K A. Aluminum phosphate compounds, compositions, materials and related metal coatings, US: 0138058 A1 2004.
- [24] Sambasivan S, Rangan K K. Aluminum phosphate compounds coatings, related composites and applications, US: 0057407 A1 2006.