

磷酸铬铝高温透波材料的制备和性能研究

曹海琳 张 杰 黄玉东 杨晓波

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

文 摘 以氢氧化铝、氧化铬和磷酸为原料制备磷酸铬铝,通过对反应体系粘度的监测,控制反应程度、确定反应时间。采用 DSC - TG 和 XRD 分析研究体系固化特性和耐热性能。对层间剪切强度进行测试,初步评价磷酸铬铝复合材料的性能。结果表明,控制反应时间为 1 h 时可以得到转化率较高、粘度适当的体系。DSC - TG 分析表明,该体系固化成型温度低于 200 ,成型工艺简单,同时结合 XRD 分析证明此材料体系具有优异的耐高温性能。对其复合材料层剪强度的研究发现,增强体材料表面进行涂层保护可有效地克服体系对增强体的腐蚀,有利于复合材料性能的改善。

关键词 磷酸铬铝,复合材料,耐高温性能,透波性能

Study on Synthesis and Properties of Heat-resistant Electrically Transparent Chrome-alumina Phosphate

Cao Haijin Zhang Jie Huang Yudong Yang Xiaobo

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract The phosphate of chrome-alumina (PCA) was synthesized with aluminium hydroxide, chromic oxide and phosphoric acid as original materials. The viscosity of the reaction system was monitored to control extent of the reaction. The DSC-TG and XRD techniques were used to analyze the PCA properties. The ILSS of its composites was measured. Experimental results indicated that the proper matrix could be produced when reaction time was 1 h. DSC-TG results revealed that the PCA could be cured under 200 ,making the processing easily. Meanwhile, analysis of DSC-TG and XRD all proved that the PCA had well heat-resistant properties. The ILSS results showed that protective coating was useful to improve ILSS of the composites by preventing reinforcement surface from corrosion of the PCA.

Key words Phosphate of chrome-alumina, Composite, Resistance to elevated temperatures, Electrically transparent property

1 引言

高温宽频透波材料是高速精确制导航天器的基础,是发展高超音速地空导弹、反辐射导弹和巡航导弹不可缺少的关键技术之一,它直接制约着先进航

天器的发展^[1]。美国、俄罗斯等发达国家在高温透波材料领域一直有较大的投入,并取得了显著的成果,但由于该领域的敏感性,关键技术一直严格保密。国内高温透波材料体系的研究相对较为落后,

收稿日期:2003-10-24

曹海琳,1974年出生,博士研究生,主要从事高性能复合材料性能优化、特种树脂合成和性能的研究工作

而且存在发展不平衡的现象,有些材料技术与国外接近,并具有一定的技术特色,而另一些材料体系则基本没有开展过研究工作,如磷酸盐材料体系^[2]。

高温透波材料是一种多功能材料,不同材料体系具有不同的性能优势和适用环境以及不同的生产成本和周期,因此在选材时应根据实际使用要求进行综合考虑^[3]。目前在众多的材料体系中,高温透波性能最好的是石英陶瓷和石英纤维增强二氧化硅基复合材料,但是这两种材料体系存在成型工艺复杂、生产成本高的问题,在某些装备上的应用势必造成不必要的资源浪费。磷酸盐材料体系在 800 以下具有与石英类材料相似的优异介电性能,如石英纤维增强磷酸铬铝基复合材料在 20 ~ 800 之间,其介电常数为 3.65 ~ 3.9,介电损耗为 0.0085 ~ 0.02,由此可见该体系是一种优良的耐热透波材料。同时该体系还具有成本低、成型工艺简单、生产周期短的特点,是新一代战术导弹天线罩材料的首选^[4]。因此开展低成本高性能磷酸盐体系透波材料的研究对发展先进航天器具有重要意义。本文以氢氧化铝、氧化铬和磷酸为原料制备磷酸铬铝,采用 DSC - TG、XRD 测试方法对材料耐热性能和基本结构进行研究,同时对其复合材料的层间剪切强度进行评价。

2 试验

2.1 磷酸铬铝的制备

以氢氧化铝、氧化铬和磷酸为反应物,三者的摩尔比为 3 : 1 : 9。首先使氢氧化铝与磷酸在 80 的恒温水浴中反应 20 min;然后加入氧化铬,同时滴加过氧化氢,此过程保持 80 恒温;同时采用涂 4 杯测试粘度的方法随时监测体系粘度的变化,最后得到暗绿色的磷酸铬铝。

2.2 体系性能分析

以氧化铝作为填料、三氧化二铬作为固化剂,按一定的比列配制磷酸铬铝体系。采用德国耐驰公司生产的 STA449C 型 DSC - TG 分析仪对材料在不同的温度范围进行 DSC - TG 分析,其升温速度为 10 / min。

对于固化后得到的材料进行高温烧蚀处理,烧蚀温度分别为 300、500 和 700,烧蚀时间为 3 h,气氛为空气。采用日本理学电机公司生产的 D/max - 旋转阳极 X 射线衍射仪,对不同烧蚀工艺处理得到的材料进行 XRD 测试,分析烧蚀过程中材

料结构的变化。

2.3 高硅氧纤维/磷酸铬铝复合材料的制备

以高硅氧纤维织物作为增强材料,以磷酸铬铝作为基体,采用模压成型工艺制备高硅氧纤维/磷酸铬铝基复合材料。首先将裁剪成一定尺寸的高硅氧布涂敷有机硅涂层,然后晾干、浸渍磷酸铬铝,将其在室温条件下凉置 24 h,以挥发出体系中过量的水分,最后按图 1 所示的固化工艺进行模压成型制备复合材料。

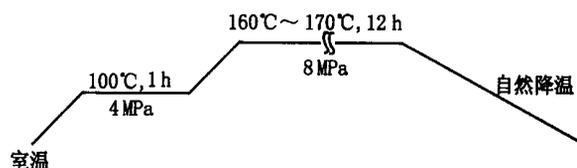


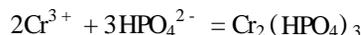
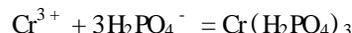
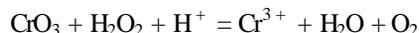
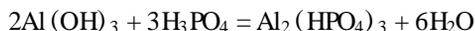
图 1 磷酸铬铝复合材料固化工艺示意图

Fig. 1 Schematic diagram of curing process of the phosphate of chrome-alumina composites

3 结果和讨论

3.1 磷酸铬铝的合成

以氢氧化铝、氧化铬和磷酸为原料制备磷酸铬铝,其反应机理为^[5~7]:



随着反应的进行,体系中磷酸铬铝的产率逐渐增大,表观上表现为体系粘度的增大,因此为了控制反应的转化率,监测体系粘度随反应时间的变化,其结果如图 2 所示。

由图 2 可见,随着反应时间的延长,体系的粘度呈指数形式变化。在反应初期体系粘度随时间的延长变化不大,当反应时间大于 40 min 后,体系的粘度随着反应时间的进一步延长迅速增大。这说明在反应初期高粘性的磷酸铬铝产率低,当反应时间延长到 40 min 后,体系中磷酸铬铝产率迅速增加,相应的体系粘度也迅速增大。分析其原因可能是由于

在反应初期体系中 Cr^{3+} 浓度较低,影响了磷酸铬铝的产率,当反应时间为 40 min 后,体系中 Cr^{3+} 浓度增大到一定数值,磷酸铬铝产率迅速增加。考虑反应时间对磷酸铬铝体系产率的影响,兼顾对制备复合材料用体系流动性的要求,确定反应时间为 1 h 较为适宜。

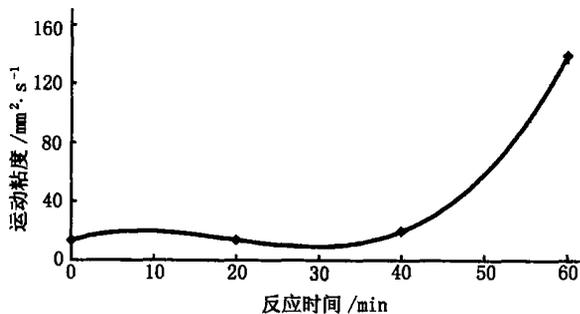


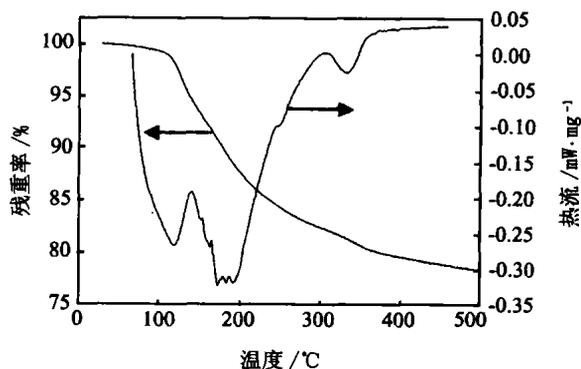
图2 反应时间对反应体系粘度的影响规律
Fig. 2 Effect of reaction time on viscosity of reaction system

3.2 体系的热综合分析

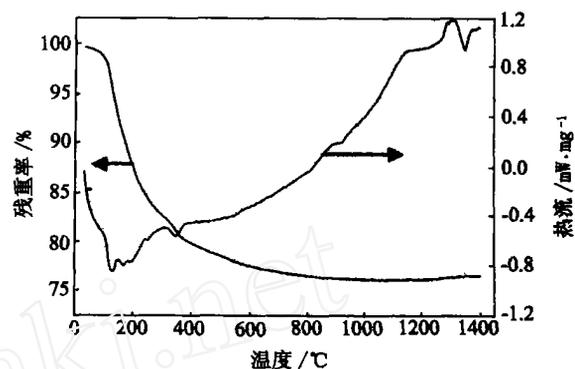
以氧化铝作为填料、三氧化二铬作为固化剂,按一定的比列配制磷酸铬铝体系。在不同的温度范围进行 DSC - TG 分析,其结果如图 3 所示。

由图 3 (a) 可见,在 0 ~ 500 内,磷酸铬铝体系中主要有三个峰出现:其一在 120 左右,该峰主要是体系中游离水的挥发造成;其二在 160 ~ 190 之间,根据体系组成推断该峰是磷酸铬铝发生交联反应所致;其三在 340 左右,此峰主要是体系中结晶水的脱除而引起的。由此可见,该体系在 200 以下可以实现完全固化,可以大致确定磷酸铬铝体系复合材料的成型工艺中应设定两个温度平台:一个在 100 ,以使体系中的游离水脱除,减小体系中孔隙产生的几率;另一个应在 160 ~ 170 之间,使体系进行充分的交联反应,而且为了增大交联度还应适当加压。同时,结合体系的热失重曲线可发现,体系在升温过程中发生了失重现象,这与过程中不同状态水分脱除的分析相一致。

由图 3 (b) 可发现,体系固化之后,随着温度的继续升高在很宽的范围内 (< 1 200) 体系无任何热效应发生,这说明体系中无任何化学和物理变化发生,材料具有较好的耐高温性能。



(a) 0 ~ 500



(b) 0 ~ 1 400

图3 磷酸铬铝体系 DSC - TG 谱图

Fig. 3 DSC - TG spectrum of the phosphate of chrome-alumina system

3.3 体系 X 射线衍射分析

经高温烧蚀过的磷酸铬铝体系进行 XRD 测试。结果表明:经不同温度烧蚀后,体系的 X 射线衍射曲线没有发生任何变化。这说明在 300 ~ 700 内固化后的体系内未发生其它反应,体系的组成和晶态结构都没有变化,这与 DSC - TG 测试结果相吻合,证明该体系具有较好的耐高温性能。

3.4 磷酸铬铝复合材料性能分析

考虑到磷酸铬铝体系呈酸性,pH 值为 1 ~ 2 之间,对高硅氧纤维可能存在一定的腐蚀性,对比分析高硅氧纤维表面涂保护层和不涂保护层对复合材料层剪强度的影响,其结果如图 4 所示。由图 4 可见,涂有保护涂层的复合材料其层剪强度远远高于未涂保护涂层的材料。分析其原因是高硅氧纤维受到酸性体系的腐蚀,尤其是在模压成型过程中高温高压的环境因素使得腐蚀效应更为剧烈,这不仅使纤维与树脂间的界面区域存在薄弱相,界面强度

降低,而且使纤维本体受到损伤,两者共同作用影响复合材料整体性能的发挥。因此要制备高性能的磷酸铬铝体系的复合材料需要对增强体表面进行有效的防腐保护。

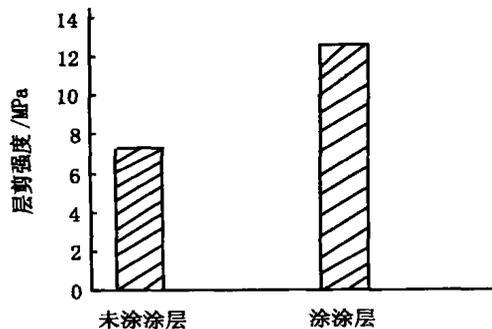


图4 纤维表面保护涂层对复合材料层剪强度的影响

Fig. 4 Effect of protecting coating on the LSS of the composites

4 结论

以氢氧化铝、氧化铬和磷酸为原料,按一定的摩尔比,控制反应时间为1 h合成磷酸铬铝。采用DSC-TG技术分析发现该体系可在200℃以下固化

成型,成型工艺简单。此外,DSC-TG和XRD测试同时证明该体系具有优异的耐热性能。通过对磷酸铬铝体系复合材料层剪强度的分析发现,增强体表面涂以防腐涂层可有效克服纤维表面受到酸性体系的腐蚀,有利于复合材料的整体性能的发挥。

参考文献

- 1 Chase V A, Copeland R L. Development of a 1 200 °F random. Interim Engineering Report 3, AD 429387 1963
- 2 黎义,张大海,陈英等. 航天透波多功能材料研究进展. 宇航材料工艺,2000;30(5):1~5
- 3 张大海,黎义,高文等. 高温天线罩材料研究进展. 宇航材料工艺,2001;31(6):1~3
- 4 胡连成,黎义,于翹. 俄罗斯航天透波材料现状考察. 宇航材料工艺,1994;24(1):48~52
- 5 乔金铠. 防锈颜料三聚磷酸铝(AP)工艺的探讨. 安徽化工,1999;(2):22~24
- 6 袁爱群. 三聚磷酸二氢铝二水物的合成和表征. 广西科学,2000;7(4):266~269
- 7 刘长春,符德学,石香玉. 廉价磷酸二氢铝的制备及在耐火材料中的应用. 耐火材料,1998;32(5):285~286

(编辑 李洪泉)

高辐射率耐热陶瓷涂层

本成果以多种金属氧化物为主要原料,辅以掺杂化合物,用专门的高温反应烧结工艺制备涂料,热辐射率高,在全红外波段 $\lambda > 0.90$ 。以简单的喷或刷的方法将涂料水剂涂在高温发热电阻带上,粘结性极好。浸1100℃沸水6次,涂层不裂不掉,不起泡。常温下弯曲120°无裂纹,涂层大幅度提高硅酸铝纤维的强度与耐热性,减少其收缩率,使其在工业炉炉膛内采用陶瓷纤维贴面成为可能。电阻炉升温时节电达35%以上,热处理过程的热效率达45%~51%,涂层对炉子热构件起保护作用,延长使用寿命。在燃油炉炉膛内表面使用也获得优异的效果。

本成果工艺独特,解决了陶瓷涂层与金属基体粘接的难题,技术国内领先、国际先进;经济效益和社会效益显著。可应用于电阻炉节能技术改造、低温烘烤及燃煤、燃油的窑炉中,在航空、航天、国防尖端工业中具有广泛应用前景。

(南京航空学院科研处,210016,025-6646131-2160)

·李连清·