

一种新型无机耐烧蚀复合材料固化机理的研究

唐红艳¹ 王继辉¹ 肖永栋² 张毅³

(1 武汉理工大学材料学院, 武汉 430070)

(2 北京玻璃钢研究设计院, 北京 102101)

(3 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

文 摘 在特定温度下,采用一定比例的氢氧化铝和磷酸合成出磷酸铝基体,对玻璃纤维或织物处理后,采用手糊工艺(固化温度低于 220)制备了新型耐烧蚀复合材料——织物增强磷酸铝基复合材料。借助 XRD 和 TG-DTA 等测试技术,详细研究了材料的固化机理,发现材料可采用加热固化和常温固化。其热固化机理为:在加热时,酸式磷酸铝脱水形成聚合状的磷酸铝,然后转变为线型聚磷酸铝或环状偏磷酸铝;常温固化机理为:在常温下,酸式磷酸铝与活性适中的固化剂反应而获得强度。

关键词 耐烧蚀,磷酸铝,固化机理,热固化

Study on Curing Mechanism of New Inorganic Ablative-Resistant Composites

Tang Hongyan¹ Wang Jihui¹ Xiao Yongdong² Zhang Yi³

(1 Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

(2 Beijing Fiber Reinforced Polymer Academy, Beijing 100000)

(3 Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract A lum inium phosphate matrix is synthesized with certain ratios of alum inium hydroxid and phosphorous acid under certain temperature, then glass fiber or fabric is treated, thereafter the glass fiber pre-impregnated by the matrix is laid-up and cured at less than 220 , a new ablative-resistant composite—fabric reinforced alum inium phosphate is synthesized up. By means of XRD & TG-DTA, the curing mechanism of this material is studied in detail Results show it can be cured through heating or using curing agents The heating curing mechanism is that phosphate is dehydrated to form polymeric phosphate, and then transformed to linear polyphosphate or circular metaphosphate; the other curing mechanism is that phosphate is cured through using curing agents, such as MgO.

Key words Ablative-Resistant, Alum inium phosphate, Curing mechanism, Heating cure

1 前言

目前广泛研究使用的耐烧蚀材料种类很多,如玻璃 酚醛、碳 酚醛、玻璃 /有机硅树脂等,它们一般

都适合于高温短时间飞行(按秒计)情况下使用。随着导弹武器制导技术、突防技术的发展,要求烧蚀材料向防热、透波等多功能方向发展。在低温长时

收稿日期:2004-05-26;修回日期:2004-07-26

基金项目:国家“863”计划项目资助(2002AA305509)

作者简介:唐红艳,1978年出生,博士研究生,主要从事高性能复合材料等方面的研究工作

间飞行(按分钟计)情况下,玻璃、酚醛等复合材料已经不能满足其耐热性能,迫切需要研制一种成型工艺简单的新型耐烧蚀材料。

无机化合物的耐热性、热稳定性、耐氧化性等远优于有机聚合物^[1]。其中,磷酸盐的某些性能近似于陶瓷,同时具有一系列突出的优点,例如用它制备材料时不需要高温煅烧。俄罗斯在磷酸盐基复合材料领域的研究已有几十年的历史,对各种磷酸盐的结构、性能等有较全面的了解,在耐烧蚀材料领域获得实际使用的主要是磷酸铝等。到20世纪80~90年代,已成功地将固化温度降至170^[2]。美国海军航空局从20世纪60年代开始资助通用电器公司着手此方面的研究,得到了能在315℃以下固化的石英织物增强磷酸铝基复合材料。70~80年代,美国空军实验室等单位进行了磷酸盐基材料的常温、高温电性能等的详细测试^[3]。美国Brunswick公司于1963年开始研制能在698.7℃长时间(1000h)工作的磷酸盐基复合材料^[4]。由于该领域的敏感性,目前国内外均未见有关材料具体制备方面的研究报道。

武汉理工大学近年来在织物增强磷酸铝基耐烧蚀复合材料方面的研究取得了一定进展,其固化温度在220℃以下。本文主要针对该材料的固化机理进行详细研究。

2 实验

2.1 原材料

氢氧化铝,化学纯,天津市福晨化学试剂厂;磷酸(85%),化学纯,天津市福晨化学试剂厂;氧化镁,化学纯,天津市博迪化工有限公司。pH值调节剂,增强体保护剂,高硅氧玻璃布,抑制剂,贮存剂等。

2.2 无机基体的制备

基体主要采用磷酸(85%)和氢氧化铝按一定比例,在一定温度下反应制得。可根据实际需要加入各种添加剂,如pH值调节剂、抑制剂、贮存剂等。

2.3 分析测试

2.3.1 TG-DTA分析

测试前试样处理:将无机基体置于干燥箱中干燥,温度为40℃。测试条件:仪器为NETZSCH STA 449C,温度:25~500℃(5.0℃/min),气氛为氮气。

2.3.2 XRD分析

测试前试样处理:(1)将无机基体置于干燥箱中干燥,温度为40℃;(2)加热后处理:将无机基体置于炉中,以10℃/min的速率,分别从室温升到120、220、314、407℃并保持4h,然后以同样的速率随炉冷却到室温。

衍射条件:仪器为D/MAX-3A型(日本);电流为30mA,电压为35kV;狭缝:DS=SS=I°;RS=0.3mm;步长为0.02°/步;扫描速度为10°/min;石墨单色器;铜靶。

2.4 常温固化实验

取适量氧化镁加入到合成的基体中,观察加入量与固化时间的关系。

2.5 复合材料的制备工艺

复合材料的基本制备工艺过程为:布或织物的准备、基体溶液的准备、各种填料的加入、布或织物的处理、真空浸渍、一定固化制度固化。

3 结果与讨论

3.1 无机基体的结构分析

无机基体粉末的XRD分析结果见图1。

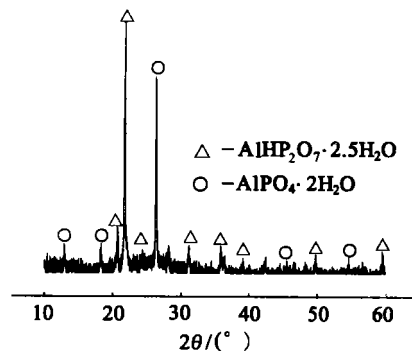


图1 无机基体干燥后的XRD图谱

Fig.1 XRD pattern of dry matrix

由图1可知,该无机基体的主要成分为 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$,是 $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的二聚体,其加热时主要产物是 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$,是磷酸盐中粘接性最好的成分^[5]。它是水溶性的,室温下黏性适中,并且容易调节,固化时为 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ 和 AlPO_4 等的先驱体。

3.2 热固化机理研究

由图2可知无机基体经过120、220、314、407℃热处理后基体主要成分分别为: $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 AlPO_4 、 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 AlPO_4 (Ber)、 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \sim 3\text{H}_2\text{O}$ 和 AlPO_4 (Ber)、 AlPO_4 (Ber)和 Al_2O_3 。

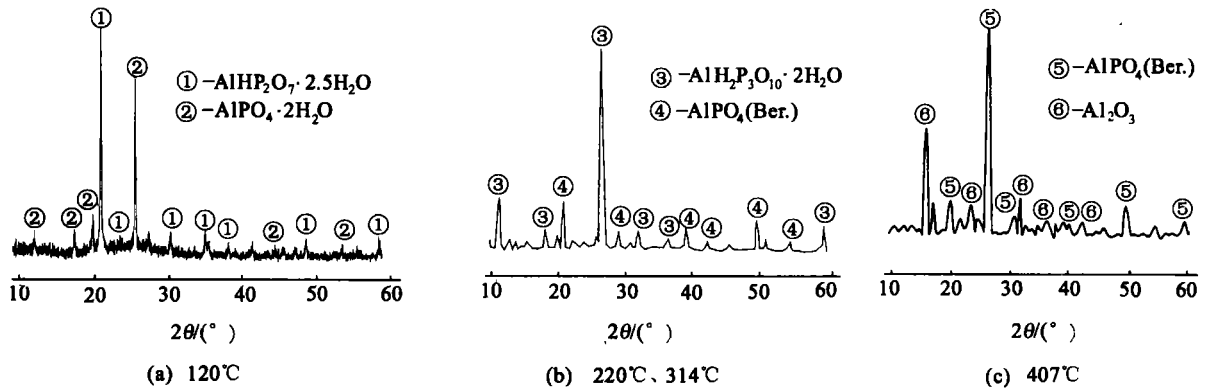
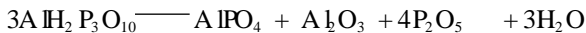


图 2 基体热处理后的 XRD 图谱

Fig 2 XRD pattern of matrix after heat treatment

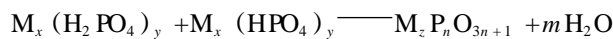
基体粉末的 TG - DTA 分析结果见图 3。图 3 中 TG 曲线明显存在几个失重区,结合 XRD 图分析结果,根据 Johe E Cassidy^[6]、Mitsutomo Tshako^[7]等分析可知分别对应以下转变: $AlHP_2O_7 \cdot 2.5H_2O$ [$AlH_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$] $AlH_2P_3O_{10}$ 非晶质相 $AlH_2P_3O_{10}$ $AlPO_4$ (Ber.) 和 Al_2O_3 ; 这也可由 DTA 曲线上几个转变进一步验证: 56.4、213.0 的吸水峰系由粉末失水所致, 77.7 左右出现放热峰说明粉末中存在部分非晶体 [由图 2(a)也可看出粉末中存在部分非晶体] 在加热时结晶, 220 ~ 314 间存在大量放热和吸热峰验证了非晶质相的出现, 347.4 出现放热峰反应如下:



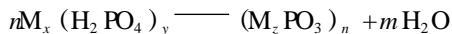
根据上述结果,确定了如下固化制度:室温放置表干 60 (1.5 h) 100 (1 h) 220 (1.5 h)。

其热固化机理为:在加热时,酸式磷酸铝脱水形成聚合状的磷酸铝,然后转变为线型聚磷酸铝或环状偏磷酸铝,反应^[8]如下。

聚磷酸盐的形成:



偏磷酸盐的形成:



环状磷酸铝又可转变为线性或固化网络,这些都取决于固化工艺,如固化温度和压力等。

由图 3 可知,粉末中含有较多的吸附水,结合水,而且随着温度的不断升高,粉末会发生一系列的物理化学变化,所以固化时的升温速率要严格控制,否则表面极易形成裂纹和鼓胀等。试验表明:热固化时升温速率要小于 4 /min,在 40 ~ 60、100 ~

120、200 ~ 220 内要小于 2 /min。

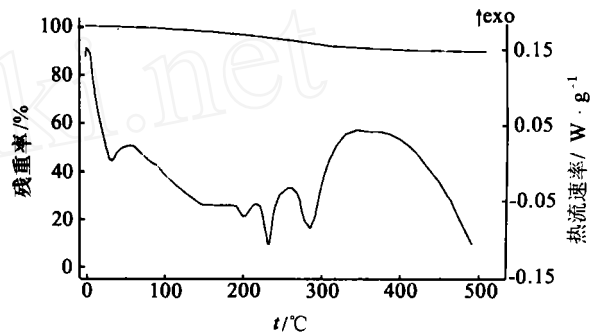


图 3 基体粉末的 TG - DTA 图谱

Fig 3 TG - DTA pattern of matrix powder

3.3 常温固化机理研究

酸式磷酸铝在常温下引入适量的固化剂也可固化。常用固化剂有 MgO、NH₄F 及矾土水泥 (含铝酸钙) 等,不同 MgO 加入量与基体常温固化时间的关系见图 4。

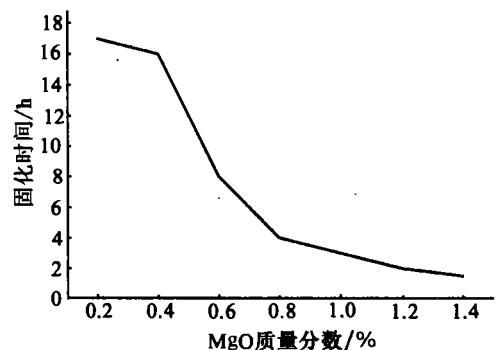


图 4 不同 MgO 用量与基体常温 (23) 固化时间的关系

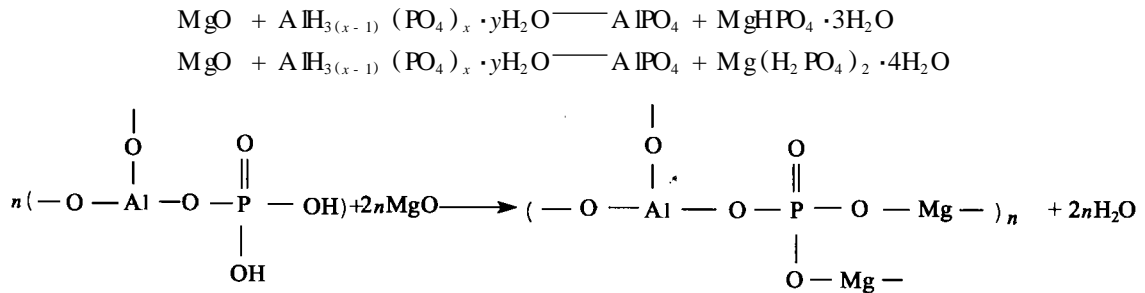
Fig 4 Relationship of different dosage of MgO and cured time

实验发现, MgO 活性大,与基体反应剧烈,易形

成多孔疏松组织,失去黏接性,所以一定要缓慢分批加入,且加入量以不超过 2%为宜;但若将其高温煅烧,则可以减少其晶格常数使结晶更为致密,反应活

性显著减小。加入 MgO 常温固化机理如下。

基体主要组分大都以 $AH_{3(x-1)}(PO_4)_x \cdot yH_2O$ 形式存在,其与 MgO 发生如下固化反应^[9]:



该反应为放热反应,固化反应放出的热促使基体溶液蒸发,加速其胶凝固化进程。温度更高时,铝、镁磷酸盐逐步失水聚合,最终形成网络状的铝镁尖晶石,使该材料表现出良好的高温性能。

实验表明,如果物系中 $x(P) : x(Al+Mg)$ (摩尔分数比) > 1 (即溶液中磷酸浓度过高),则形成的磷酸镁是水溶性的 $Mg(H_2PO_4)_2$,不能达到良好的固化效果。因此,开始时必须使其摩尔分数比 < 1。

4 结论

(1)采用磷酸和氢氧化铝按一定比例,在一定温度下合成了磷酸铝基体,主要成分是 $AHP_2O_7 \cdot 2.5H_2O$,为 $AH_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ 的二聚体。

(2)采用合成的磷酸铝基体,对玻璃纤维处理后,采用手糊工艺(固化温度低于 220)制备了织物增强磷酸铝基新型耐烧蚀复合材料。

(3)该材料为热固性材料,可以采用两种固化方式,即热固化和加固剂常温固化。

参考文献

1 冯莉等.磷酸盐耐热涂料的研制.涂料工业,2002;32(8):14

2 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):50

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 Chase V A, Copeland R L. Development of a 1 200 8/radome AD, 429387, USA, 1963: 1~20

5 Lyon J E, Fox T U, Lyons J W. An inhibited phosphoric acid for use in high-alumina refractories Ceramic bulletin, 1966; 45(7): 661~665

6 Cassidy J E Phosphate bonding then and now. Ceramic Bulletin, 1977; 56(7): 640~643

7 Mitsutomo Tshako, Tsuneo Matsuo. Formation of aluminium phosphates at low temperatures Chemistry Letters, 1978: 777~780

8 Morris J H, Perkins P G, Rose A E, Smith W E. Interaction between aluminium dihydrogen phosphate and quartz J. Appl Chem. Biotechnol, 1976; 26(10): 385~390

9 刘根荣. $Al_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$ 和 $MgO - P_2O_5 - H_2O$ 系统的相平衡及其在磷酸盐胶凝材料中的应用.硅酸盐学报, 1980; 8(1): 38~53

(编辑 吴坚)

微量碳化硅纤维/环氧树脂复合吸波材料

本成果通过改变碳化硅纤维在基体中的排布方式,制备微量碳化硅纤维/环氧树脂复合材料,使碳化硅纤维质量分数小于 2%,研究了碳纤维排布方式对结构吸波材料的影响,以求制备出较少的吸收剂而吸波性能相同的材料。研究表明,正交排布的吸波效果优于平行排布。正交排布的吸收曲线较平缓,平行排布的吸收衰减峰较尖锐;每束纤维质量分数一定时,间距为 4 mm、8 mm 的试样的吸波性能均优于间距为 6 mm 的,间距一定时,出现最佳吸波性能的纤维质量分数存在一个最佳值。

(天津大学,天津 300072)

·李连清·

宇航材料工艺 2005年 第4期