

# 磷酸铝系透波复合材料的力学性能与介电性能研究

王 锋<sup>1</sup> 王继辉<sup>1</sup> 肖永栋<sup>2</sup>

(1 武汉理工大学材料科学与工程学院,武汉 430070)

(2 北京玻璃钢研究设计院,北京 102101)

**文 摘** 研究了高硅氧增强磷酸铝系复合材料的力学性能及 P/A1摩尔比、成型压力和测试频率对其介电性能的影响。结果表明:当 P/A1摩尔比等于 1时,材料的力学性能最佳,其弯曲强度达到 107 MPa;当 P/A1摩尔比小于 1.1,使用频率在 3 MHz以上时,材料体系具有良好的介电性能,介电常数小于 4.1,介电损耗小于 0.03;提高成型压力将使介电常数略微上升;介电性能的频率特性表明极化弛豫普适关系适用于这一材料体系。

**关键词** 磷酸铝,力学性能,介电性能,频率特性

## The Mechanical and Dielectrical Properties of Aluminum Phosphate Matrix Composite

Wang Feng<sup>1</sup> Wang Jihui<sup>1</sup> Xiao Yongdong<sup>2</sup>

(1 School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

(2 Beijing FRP Research and Design Institute, Beijing 102101)

**Abstract** The mechanical properties of high silica glass cloth reinforced aluminum phosphate and the effect of P/Al molar ratio, processing pressure and test frequency on its dielectrical properties are studied. The results show that the composite has the best mechanical property with flexural strength of 107 MPa when P/Al molar ratio is 1; this composite has good dielectrical properties with dielectrical constant of less than 4.1 and dielectrical loss tangent of less than 0.03 when P/Al is <1.1 and testing frequency is > 3 MHz; increased processing pressure would raise the dielectric constant a little; the frequency dependence shows that this composite follows the universal relation in the frequency range 1.0 kHz to 3 MHz.

**Key words** Aluminum phosphate, Mechanical property, Dielectrical property, Frequency dependence

### 1 引言

高温透波材料是影响先进制导的关键技术之一,主要应用于精确制导飞行器天线罩与天线窗材料等。良好的透波材料要求材料具有优异的力学性能、低介电常数和低介电损耗角正切  $\tan \delta$  [1]。影响电磁波对介质的反射程度,越小,反射波强越小; $\tan \delta$  值越小,电磁波的能耗越小,从而提高了电磁波的透过率。磷酸盐材料体系在 800℃以下具有良好的力学性能和介电性能,同时该体系还具有成本低、成型工艺简便、生产周期短的特点,是新一代战术导弹天线罩材料的首选之一 [2]。因此开展磷酸盐系透波材料的研究对发展先进航空器具有重要的意义。

目前制备磷酸盐复合材料通常是将一定量的磷

酸与氢氧化铝反应制成磷酸铝溶液,以金属氧化物为固化剂,再经过热压成型 [3~4],但其力学性能不理想。本文采用一种新的合成方法,工艺简单,固化温度低,产品力学性能好,使磷酸盐复合材料在 200℃以下即能成型 [5],并对其性能开展了研究。

### 2 实验

#### 2.1 原料

高硅氧玻璃纤维布;磷酸,化学纯;氢氧化铝,化学纯。

#### 2.2 主要仪器与设备

YX32 - 2000 液压机,徐州压力机械股份有限公司;101A - 2B 电热鼓风干燥箱,上海实验仪器有限公司;HP4294 阻抗分析仪;RGT - 30 万能材料试验机,深圳瑞格尔有限公司。

收稿日期:2005 - 10 - 14;修回日期:2005 - 11 - 28

作者简介:王锋,1980年出生,硕士研究生,从事高分子及其复合材料的研究

### 2.3 试验方法

自制磷酸铝胶体,将其涂覆于高硅氧玻璃布,室温放置 24 h,再升温固化成型。固化工艺如图 1 所示。

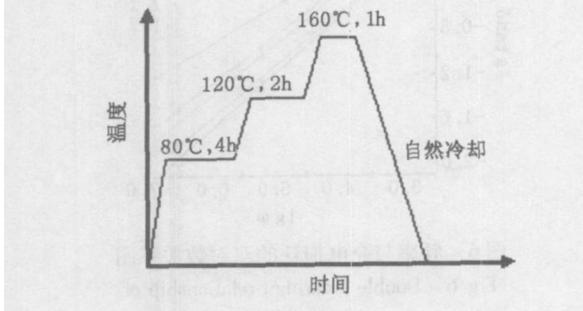


图 1 固化工艺

Fig 1 Diagram of curing process

复合材料的弯曲实验按 GB 1449—83 进行测试。复合材料的介电性能实验是将材料制成直径 20 mm、厚度 2~3 mm 的试样,在 HP4294 阻抗分析仪上测定它的  $\epsilon'$  与  $\tan \delta$ ,测试频率分别为 1.0 kHz、15.7 kHz、150 kHz 和 3.0 MHz。

### 3 结果与分析

#### 3.1 磷酸铝复合材料的力学性能

P/A1 摩尔比在 0.8~1.2 时所制备的基体胶粘度和固化时间均能满足成型要求,当成型压力为 1 MPa 时,所制备的复合材料的弯曲强度 [ $V_f$  为 (31±2)%] 比较高(图 2),最低强度不低于 70 MPa。

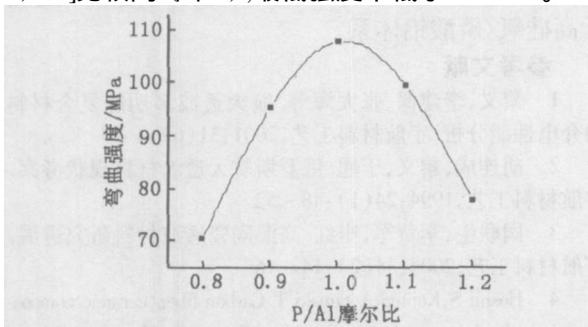


图 2 P/A1 摩尔比与弯曲强度的变化关系

Fig 2 Effects of P/A1 molar ratio on flexural strength

当 P/A1 摩尔比增大到 1,其弯曲强度增加到 107 MPa。随着 P/A1 摩尔比的增加,磷酸与氢氧化铝反应越趋完全,增加了基体的交联固化程度,从而提高了材料的力学性能;当 P/A1 摩尔比进一步增大,磷酸对纤维的腐蚀愈强,导致力学性能的下降<sup>[6]</sup>。两方面共同作用的结果是 P/A1 摩尔比在 1 附近时,材料力学性能最好。

#### 3.2 磷酸铝复合材料的介电性能分析

##### 3.2.1 P/A1 摩尔比对介电性能的影响

P/A1 摩尔比分别为 0.8、0.9、1.0、1.1、1.2 的磷酸铝体系的介电性能 ( $f=3.0$  MHz) 如图 3 所示。

宇航材料工艺 2006 年 第 6 期

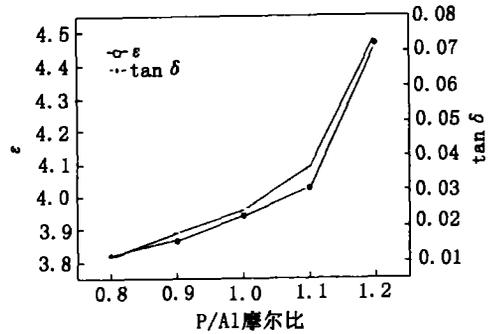
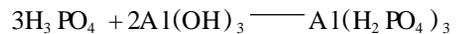
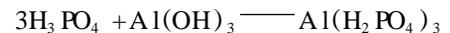


图 3 P/A1 摩尔比对介电性能的影响

Fig 3 Effects of P/A1 molar ratio on dielectric properties

材料的  $\epsilon'$  与  $\tan \delta$  都随着 P/A1 摩尔比的增加而增加,当 P/A1 摩尔比小于 1.1 时,  $\epsilon'$  小于 4.1,  $\tan \delta$  小于 0.03;当 P/A1 摩尔比大于 1.1 时,  $\epsilon'$  和  $\tan \delta$  急剧上升。其原因一是因为 P/A1 摩尔比增加,材料的吸湿性能急剧增加<sup>[7]</sup>,而水是一种高介电损耗物质,介电常数较大 ( $\epsilon' \approx 70$ ),材料吸附空气中的水以后,与  $\tan \delta$  增大;二是从结构上来看,磷酸与氢氧化铝(过量)反应后(如下式),产物有  $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$ 、 $\text{AlH}_2\text{PO}_4$  以及未完全参加反应的  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。



随着 P/A1 摩尔比从 0.8 增加到 1.2,剩余物中  $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$  和  $\text{AlH}_2\text{PO}_4$  的比例增加,而  $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$  和  $\text{AlH}_2\text{PO}_4$  是一种极性分子结构,它们含量的提高,介质的极化能力也提高,造成介电性能的下降;相反,  $\text{AlPO}_4$  是一种非极性结构,干燥的  $\text{AlPO}_4$  的介电性能几乎不受频率的影响<sup>[8]</sup>,提高其含量有助于降低  $\epsilon'$  和  $\tan \delta$ 。图 3 表明要使该磷酸铝系透波材料在实际中获得应用,其 P/A1 摩尔比应小于 1.1。

##### 3.2.2 成型压力对介电性能的影响

为了提高材料的力学性能,一定的成型压力是必要的。但成型压力影响材料孔隙的含量,进而影响材料的介电性能。对磷酸盐体系的复合材料成型压力不宜过大,一般在 1~1.5 MPa<sup>[2]</sup>。不同成型压力下的介电性能如图 4 所示。

随着成型压力的增加,孔隙率降低,略有增加,幅度小于 0.1。这可以从电介质的静电场模型得到解释,随着介质极化能力的增强而提高。而总极化强度:

$$P = N \cdot E_i^{[9]}$$

式中,  $N$  为单位体积内粒子数;  $\epsilon'$  为电极化率;  $E_i$  为有效电场(外加电场与材料极化产生电场的叠加)。

当成型压力增加后,材料变得密实,增加  $N$ ,从而使有所提高。对于透波材料,在保证基本力学强度的前提下,适当增加孔隙率,是有益的。当压力大于 1 MPa 后,增幅趋于平缓。

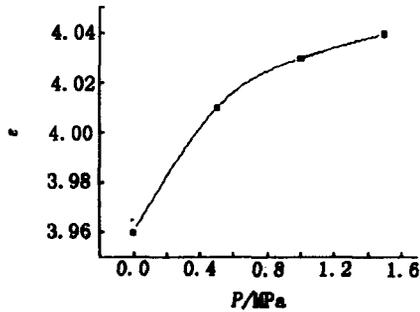


图 4 成型压力与介电常数的关系 ( $P/A1=1$ )

Fig 4 Effects of processing pressure on dielectric constant

### 3.2.3 频率对介电性能的影响

图 5 所示为五组不同  $P/A1$  摩尔比的复合材料  $\tan \delta$  随频率的变化关系。随着频率的增加,  $\tan \delta$  急剧减少,频率越低,  $\tan \delta$  减小得越快。显然,介电损耗的这些频率依赖关系反映了材料内部的介电弛豫特性。

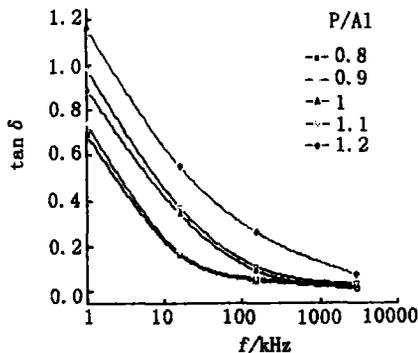


图 5 不同  $P/A1$  摩尔比复合材料介电性能与频率的变化关系

Fig 5 Frequency dependence of dielectric properties of composites with different  $P/A1$  molar ratio

根据 Jonscher 的极化弛豫普适关系<sup>[9]</sup>,当高于损耗极值频率时,所有电介质都存在如下普适关系:

$$n-1$$

式中,  $\tan \delta = A \cdot \omega^{-n}$ ,  $\omega$  为频率,  $n$  为指数 (一般情况下  $0 < n < 1$ )。对  $\lg \tan \delta$  和  $\lg \omega$  作双对数有  $\lg \tan \delta = -n \lg \omega + A$ ,  $A$  为常数。

由图 6 得  $\lg \tan \delta - \lg \omega$  基本呈线性关系,从其斜率,求得  $n$  值,分别为 0.49、0.52、0.54、0.57、0.65。由此表明 Jonscher 的极化弛豫普适关系适用于本文研究的磷酸铝系复合材料。

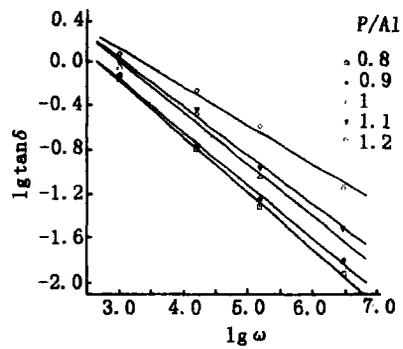


图 6 频率与介电损耗的双对数关系图

Fig 6 Double logarithm relationship of frequency with dielectric loss tangent

## 4 结论

(1) 当  $P/A1$  摩尔比为 1 时,高硅氧增强的磷酸铝复合材料具有最好的力学性能,其弯曲强度达到 107 MPa。

(2) 当  $P/A1$  摩尔比小于 1.1 时,高硅氧增强的磷酸铝复合材料具有良好的介电性能,其  $\tan \delta$  小于 0.03,  $\tan \delta$  小于 0.03。

(3) 适当的提高成型压力有助于提高材料的力学性能,但会使  $\tan \delta$  提高,幅度大约为 0.1。

(4) 高硅氧增强的磷酸铝透波材料使用频率应不小于 3 MHz,否则  $\tan \delta$  和  $\tan \delta$  相当大,同时介电性能的频率特性说明 Jonscher 的极化弛豫普适关系适用于高硅氧磷酸铝体系。

## 参考文献

- 黎义,李建保,张大海等. 航天透波多功能复合材料的介电性能分析. 宇航材料工艺, 2001; 31(6): 4~9
- 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
- 闫联生,李贺军,崔红. 高温陶瓷透波材料研究进展. 宇航材料工艺, 2004; 34(2): 14~16
- Hoshii S, Kojima A, Tamaki T Carbon fiber/ceramic composite using aluminum phosphate with different  $P/A1$  molar ratios. Journal of Material Science Letters, 2000; 19(7): 557~560
- 王礼云编译. 磷酸盐耐高温凝胶材料. 北京: 中国轻工业出版社, 1965
- 杨小波,黄玉东等. 磷酸盐基耐热复合材料的制备与性能. 化学与黏合, 2005; 27(2): 67~70
- 罗进文,麻平. 磷酸盐基体及其纤维增强复合材料的研究基体磷—金属元素摩尔比对工艺和材料性能的影响. 玻璃钢/复合材料, 2004; (2): 45~48
- Recoed M C, Agoiffon, Giuntini J C et al Dielectric properties of berlinite crystals,  $AlPO_4$ . Journal of Material Science Letters, 1990; 9(8): 895~897
- 张良莹,姚熹. 电介质物理. 西安: 西安交通大学出版社, 1991

(编辑 任涛)