

引文格式:丁杰,伍芳怡,王德刚,等.纤维增强焦磷酸锆基复合材料的制备与热防护重复使用性能研究[J].航空制造技术,2026,69(17):26010069.

DING Jie, WU Fangyi, WANG Degang, et al. Preparation and study of thermal protection and reusability properties of fiber-reinforced zirconium pyrophosphate-based composites[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2026, 69(17): 26010069.

纤维增强焦磷酸锆基复合材料的制备与热防护重复使用性能研究

丁杰¹,伍芳怡¹,王德刚²,刘梦恬¹,张浩岩¹,杨康¹,马煜喆¹,杜梦圆¹

(1. 武汉理工大学,武汉 430070;

2. 航空工业沈阳飞机设计研究所,沈阳 110035)

[摘要] 本文以 ZrB_2 改性磷酸盐浆料为基体,氧化铝纤维作为增强体,采用预浸料铺层-热压固化-高温处理工艺制备纤维增强焦磷酸锆基复合材料。首先,通过复合材料在高温处理前后的物相表征,分析焦磷酸锆基体的生成机理;其次,通过氧乙炔烧蚀试验和 1200 °C 热震测试,研究复合材料在重复受热下的防热性能及其变化规律,并对热震测试后的复合材料弯曲性能进行表征。结果表明,复合材料在经过 20 次热流密度 2.4 MW/m^2 的氧乙炔烧蚀后,其线烧蚀率和质量烧蚀率平均值分别为 0.0009 mm/s 和 0.0010 g/s 。复合材料经过 20 次 1200 °C 热震测试后,厚度变化率为 1.7%,质量变化率为 3.5%,弯曲强度保留率为 82.2%。

关键词:焦磷酸锆;氧化铝纤维;重复使用;热防护;弯曲性能

中图分类号:V2;TB332

文献标志码:A

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.26010069



丁杰

副教授,博士,主要研究方向为航空航天热防护材料。

随着高超声速飞行器、可重复使用运载器的发展,对热防护材料的综合性能提出了更高的要求,不仅需要兼顾优异的高温热防护性能,还必须确保长期服役过程中的结构稳定性与重复使用可靠性^[1-2]。常用的陶瓷基复合材料虽然具有良好的耐热性能,但其工艺复杂、成本高,一定程度限制了该材料的应用^[3-4]。磷酸盐陶瓷具有耐高温、高温粘接性强、低热膨胀系数等优点,以及低成本、生产周期短且易于实现工程应用等综合优势,潜在应用前景广阔^[5-6]。

磷酸盐陶瓷虽耐高温,但本身的脆性使单纯陶瓷的力学强度较低。目前主要通过引入陶瓷颗粒、短切纤维或连续纤维等作为增强相来提高

其力学性能^[7-9]。其中,纤维增强磷酸盐基复合材料不仅继承了纤维的高强度、高模量,弥补了无机材料韧性较差的缺点,还保留了磷酸盐陶瓷耐高温、抗烧蚀的优点^[10-11]。杨小波等^[12]利用自制尖晶石作为固化助剂,石英连续纤维为增强相,采用固相法制备磷酸铝基复合材料,固化后材料具有良好的力学性能。于世杰等^[13]将磷酸盐浆料涂敷在碳纤维上,制备 C_f /磷酸盐复合材料,测得材料加热处理后弯曲强度为 38 MPa。李进等^[14]通过制备不同配比磷酸盐与石英纤维复合材料,测得材料弯曲强度最高为 135.3 MPa。刘正海等^[15]通过添加不同填料制备的高硅氧纤维布增强磷酸铬铝复合材料,测得最

收稿日期:2026-04-17;退修日期:2026-05-15;录用日期:2026-06-14

通信作者:王德刚,研究员,博士,主要研究方向为飞行器热防护结构设计。

高弯曲强度为 125.1 MPa。然而上述研究主要聚焦于固化后或单次高温热处理后的性能,对可重复使用场景下的磷酸盐复合材料制备及性能研究明显缺乏。在保证材料良好力学性能的同时,多次热冲击下的高温稳定性已成为当前亟待关注的重点。

本文通过向磷酸盐溶液中引入 ZrB_2 改性磷酸盐浆料,将其与氧化铝纤维复合后,经过高温处理得到纤维增强焦磷酸锆基复合材料,通过氧乙炔烧蚀和 1200 °C 热震测试,研究了该复合材料在重复热冲击下的热防护性能和力学性能演变规律,并分析了其失效机理,为可重复使用热防护系统的材料选择和制备提供了一种可行的技术途径。

1 试验及方法

1.1 焦磷酸锆基复合材料的制备

图 1 为焦磷酸锆基复合材料的制备流程。具体步骤如下:首先将实验室自制的磷酸盐浆料与溶剂按比例倒入恒温水浴锅中,再加入一定含量的 ZrB_2 粉末,搅拌至混合均匀。裁取 150 mm × 150 mm 的氧化铝纤维布,于 300 °C 下处理 2 h,以除去纤维表面浸润剂,确保后续磷酸盐浆料的充分浸润;随后使用刮板将混

合树脂均匀涂敷在氧化铝纤维布两面,制得磷酸盐纤维预浸料;将预浸料在室温下晾晒至表面微干但保持一定黏性的状态,然后进行裁剪和叠层。利用平板硫化机对材料进行阶梯式热压固化,先 90 °C 保温 30 min, 120 °C 保温 1 h;随后升至 180 °C 加压并保温 3 h;最后在 220 °C 下保温保压 1 h。该工艺促进了层间基体的流动填充,消除层间间隙。固化完成后保压冷却至室温,再将脱模后的试样放入 1200 °C 马弗炉中进行高温热处理,促使材料的致密化转变,以强化层间界面结合。最终得到的焦磷酸锆基复合材料层间结合紧密,未出现分层现象。

1.2 性能测试

1.2.1 X 射线衍射分析

利用 X 射线衍射仪(Empyrean 型衍射仪,荷兰帕纳科)分别对高温热处理前后的材料基体和氧乙炔烧蚀后的复合材料进行物相检测。扫描速度控制在 5°/min,扫描范围控制在 10°~80°。

1.2.2 X 射线光电子能谱分析

利用 X 射线光电子能谱仪对高温热处理后的材料基体进行元素种类和化学成分的检测,仪器为美国赛默飞生产的 ESCALAB Xi+ 型能谱仪。

测试采用单色化 Al K α 射线为激发源,光子能量为 1486.6 eV。全谱扫描通能为 100 eV,步长为 1.0 eV。

1.2.3 氧乙炔烧蚀测试

参照 GJB 323B—2018 标准^[16],对焦磷酸锆基复合材料进行氧乙炔烧蚀测试。在测试过程中,固定喷嘴与试样表面的距离,对材料表面进行垂直冲烧。火焰热流密度为 (2.4 ± 0.24) MW/m²,烧蚀持续时间为 30 s,而后将试样置于空气环境下冷却至室温。按照上述步骤重复,并分别在第 1、5、10、15、20 次测试后,测定每个试样测试前的厚度和测试后试样最低点的厚度,计算平均线烧蚀率,测定每个试样测试前后的质量,计算平均质量烧蚀率,具体计算方法对应式(1)和(2)。

$$R_d = \frac{d_1 - d_2}{t} \quad (1)$$

$$R_m = \frac{m_1 - m_2}{t} \quad (2)$$

式中, R_d 为试样线烧蚀率; d_1 为试样初始厚度; d_2 为测试后试样最低点的厚度; t 为烧蚀时间; R_m 为质量烧蚀率; m_1 为试样初始质量; m_2 为测试后试样的质量。

1.2.4 热震测试

参照 GB/T 30873—2014 标准^[17],

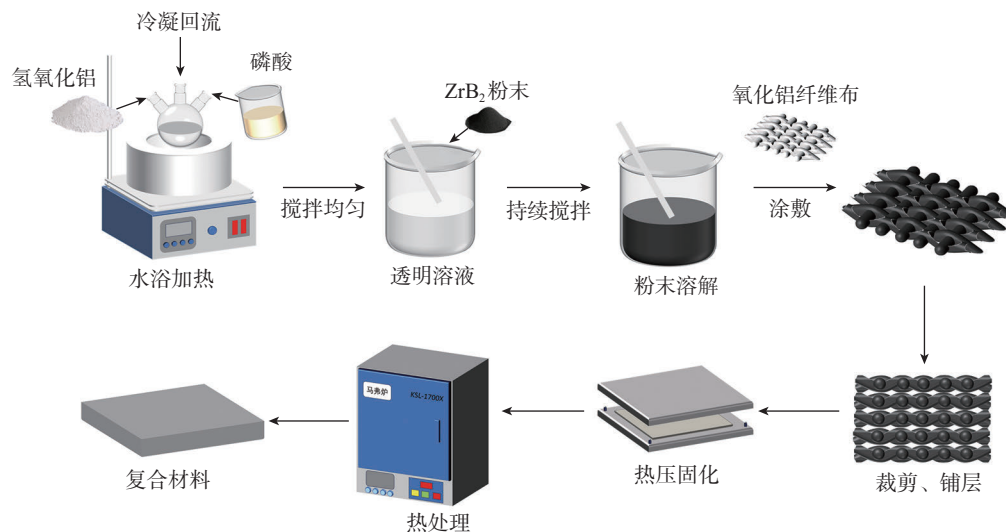


图 1 焦磷酸锆基复合材料制备流程图

Fig.1 Flowchart for the preparation of zirconium pyrophosphate-based composites

在马弗炉中对焦磷酸锆基复合材料进行热震测试。在测试过程中,马弗炉温度为 1200 ℃,加热时间为 10 min,而后取出样品,自然冷却至室温。按照上述步骤重复,并分别在第 1、5、10、15、20 次测试后,计算复合材料的厚度变化率和质量变化率。

1.2.5 弯曲性能测试

参照 GB/T 1449—2005 标准^[18],采用三点弯曲法在电子万能材料试验机上对第 1、5、10、15、20 次热震测试后的复合材料进行弯曲性能测试。仪器为美国英斯特朗生产的 Instron 5967 型试验机,试样尺寸为 80 mm × 15 mm × 4 mm,测试跨距为 64 mm,加载速度为 2 mm/min。每组 5 个试样,取平均值。

1.2.6 导热系数

参照 GB/T 10295—2008 标准^[19],采用热流计法对第 1、5、10、15、20 次热震测试后的复合材料进行导热系数的测定。仪器为德国耐驰生产的热流法导热仪 HFM 446 Lambda,试样尺寸为 100 mm × 100 mm × 4 mm。

1.2.7 微观形貌分析

利用扫描电子显微镜分别对经过氧乙炔烧蚀和热震测试后的复合材料进行微观形貌观测,辅以配套的能量分散谱仪(EDS)对 20 次氧乙炔烧蚀后的材料元素分布情况进行检测。仪器为德国蔡司生产的 Zeiss Ultra Plus 型电子显微镜,测试中操作电压为 20 kV,对样品进行喷金处理,喷金时间为 300 s。

2 结果与讨论

2.1 焦磷酸锆基复合材料基体的物相分析

图 2 为热处理前后复合材料的 XRD 衍射图谱。固化后的复合材料物相主要由 ZrB_2 组成,而经过高温热处理后,物相转变为 ZrO_2 、 $AlPO_4$ 和 ZrP_2O_7 。 ZrP_2O_7 相的出现主要源于高温有氧环境下 ZrB_2 氧化生成 ZrO_2 ,随后 ZrO_2 与磷酸盐热解产

物发生原位反应转变为 ZrP_2O_7 相^[20]。 ZrP_2O_7 作为一种新型的耐热材料,具有较低的热膨胀系数及热导率,广泛应用于高温热防护材料中^[21]。其次,磷酸盐基体在热处理过程中发生结构的改变,形成 $Al(PO_3)_3$ 过渡晶相,并最终形成稳定的 $AlPO_4$ 相^[22-25]。基于上述分析,可以得出焦磷酸锆基复合材料在热处理过程中的物相转

变路径可表示为

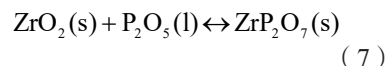
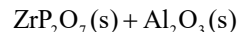
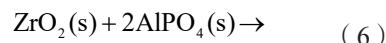
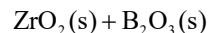
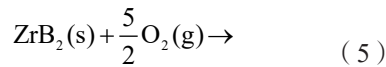
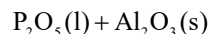
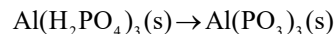


图 3 为材料基体在高温热处理后的 XPS 图谱,在材料表面可检测到 O_{1s} 、 P_{2p} 及 Zr_{3d} 的特征光电子峰。其中, O_{1s} 图谱中出现结合能为 531.0 eV 的 P—O—P 组分的电子峰; P_{2p} 图谱中出现结合能为 133.1 eV 的 $P_2O_7^{4-}$ 组分的电子峰,该现象与上文 XRD 中出现的

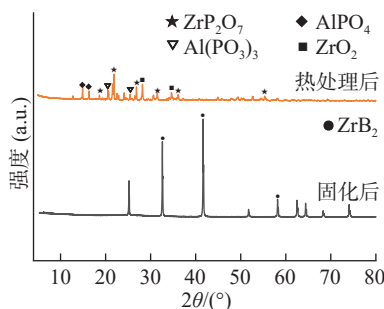


图 2 焦磷酸锆基复合材料基体热处理前后的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of zirconium pyrophosphate-based composite matrices before and after heat treatment

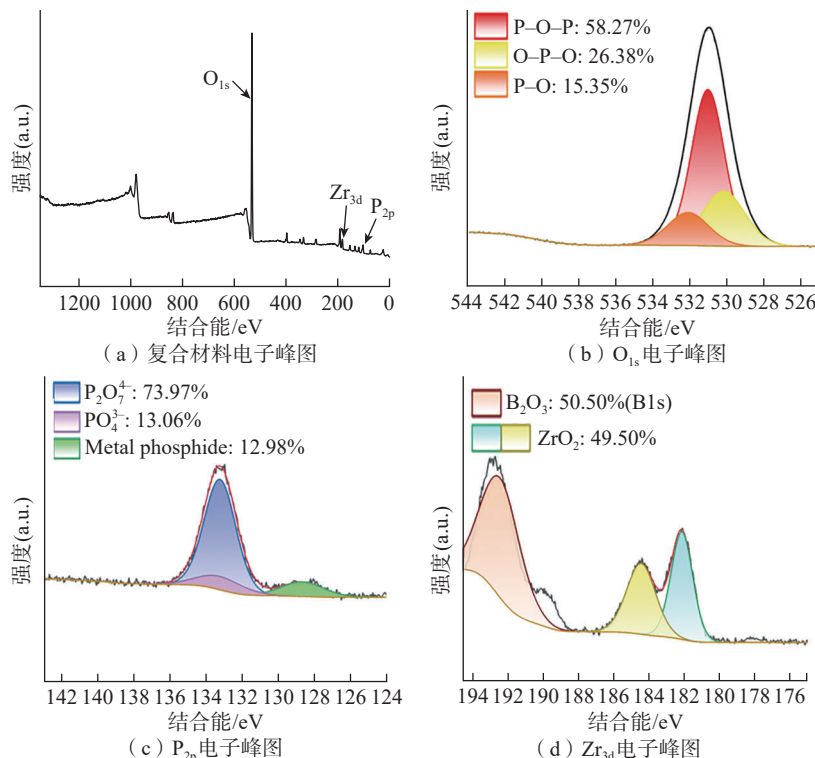


图 3 焦磷酸锆基复合材料基体经高温处理后的 XPS 图

Fig.3 XPS diagram of zirconium pyrophosphate-based composite matrices after high temperature treatment

ZrP₂O₇ 衍射峰图像相对应,证实 ZrB₂ 的引入会与磷酸盐热解产物反应,转变为 ZrP₂O₇ 相。此外, O_{1s} 和 P_{2p} 图中 O—P—O (PO₄³⁻) 组分电子峰的存在,说明 ZrB₂ 粉末可以促进磷酸材料内部 AlPO₄ 相转变,提高材料致密化程度。

2.2 焦磷酸锆基复合材料在氧乙炔烧蚀下的重复使用性能分析

图 4 为复合材料经氧乙炔烧蚀后的测试图及宏观形貌,可以看到,随着氧乙炔烧蚀次数的增加,焦磷酸锆基复合材料始终保持完整结构,未出现分层和剥落,但材料表面呈现出明显的阶段性损伤。1 次烧蚀后,试样表面相对平整,呈现均匀的浅灰色,基体与纤维结合紧密,此时的复合材料保持完整的宏观结构。5 次烧蚀后,材料表面无明显变化,维持连续且完整的纤维骨架。随着烧蚀次数的进一步增加,复合材料的烧蚀程度不断加剧,材料表面颜色变淡、纤维纹理表现出明显暴露。在 20 次烧蚀后,材料表面出现显著的烧蚀孔洞,但仍保持完整结构形式。图 5 的 XRD 结果表明,随着烧蚀次数的增加,焦磷酸锆基复合材料物相组成未发生明显变化,AlPO₄ 与 ZrP₂O₇ 的衍射峰始终存在,证明 AlPO₄ 与 ZrP₂O₇ 在氧乙炔烧蚀下具有优异的化学稳定性。结合宏观形貌可知,正是由于焦磷酸锆的高温稳定性,才使得复合材料在反复烧蚀下依然能维持整体的基本结构完整性。

表 1 为复合材料重复烧蚀后的质量烧蚀率和线烧蚀率,可以看到,随烧蚀次数增加,两种烧蚀率均呈现阶段性变化。在 1 次烧蚀后,材料的线烧蚀率和质量烧蚀率较高,分别为 0.0083 mm/s 和 0.0097 g/s,然而在经历 20 次烧蚀后,材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.0009 mm/s 和 0.0010 g/s,全程未出现结构破坏,表现出良好的抗烧蚀性能。这种阶梯化的变化主要归因于材料的物相演

变与结构稳定性。在第一次烧蚀时,热处理后的材料中仍存在未完全转化的基体,其在瞬时气动高温冲击下抗氧化侵蚀能力有限,导致初始烧蚀率较高。随着烧蚀次数增加,基体反应完全,且生成的 ZrP₂O₇ 和 AlPO₄ 在高温下保持稳定性能并形成连续防护层,有效抑制了进一步侵蚀,表现为材料 5~10 次烧蚀中烧蚀率的小幅度波动。

图 6 的微观形貌进一步佐证了这一机制。图 6 (a) 为 1 次烧蚀后微观图貌,可以看到材料表面残留少量未反应的颗粒,5 次和 10 次烧蚀

处理后的图像显示,材料表面由开始粗糙凹凸不平,转变为平整、致密且无明显孔隙的整体。15 和 20 次烧蚀后虽表层侵蚀明显,但基体依旧光滑且平整,显示出良好的结构稳定性。图 6 (f)~(j) 为材料 20 次烧蚀后的 EDS 元素分布图像,材料表面主要由 P、O、Zr 和 Al 构成,且 4 种元素均匀分布在材料表面,说明焦磷酸锆基复合材料在氧乙炔烧蚀过程中,能为材料表面提供连续且均匀的高温防护层,有效阻挡高温的侵蚀。而对于元素未重合的部分,可能是由于瞬时高温环境导致纤维的破

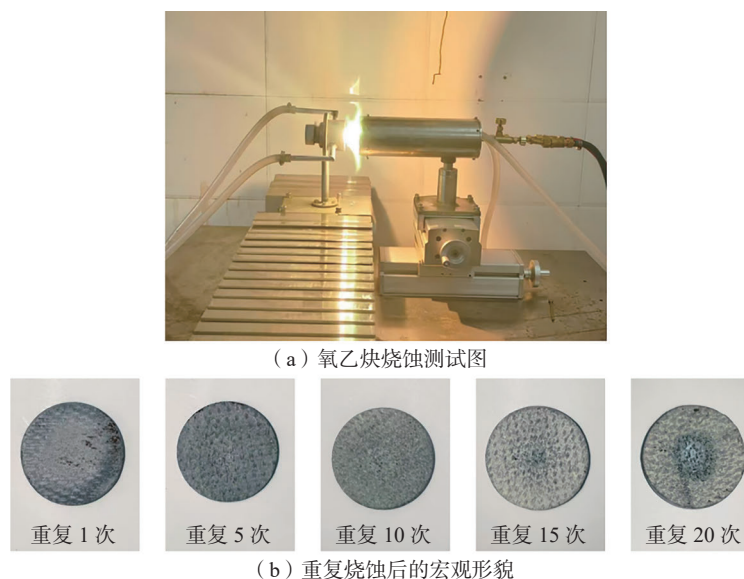


图 4 焦磷酸锆基复合材料氧乙炔烧蚀下的测试图和宏观形貌

Fig.4 Test diagram and macroscopic morphology of zirconium pyrophosphate-based composites under repeated oxyacetylene ablation

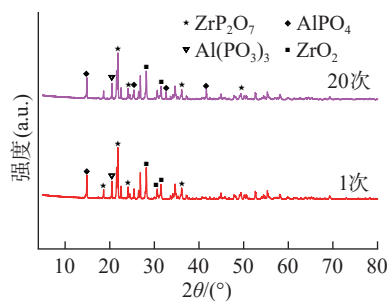


图 5 焦磷酸锆基复合材料 1 次和 20 次氧乙炔烧蚀后的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of zirconium pyrophosphate-based composites after 1 and 20 times of oxyacetylene ablation

表 1 焦磷酸锆基复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率

Table 1 Mass ablation rate and linear ablation rate of zirconium pyrophosphate-based composites

重复次数 / 次	线烧蚀率 / (mm/s)	质量烧蚀率 / (g/s)
1	0.0083	0.0097
5	0.0026	0.0029
10	0.0014	0.0017
15	0.0011	0.0013
20	0.0009	0.0010

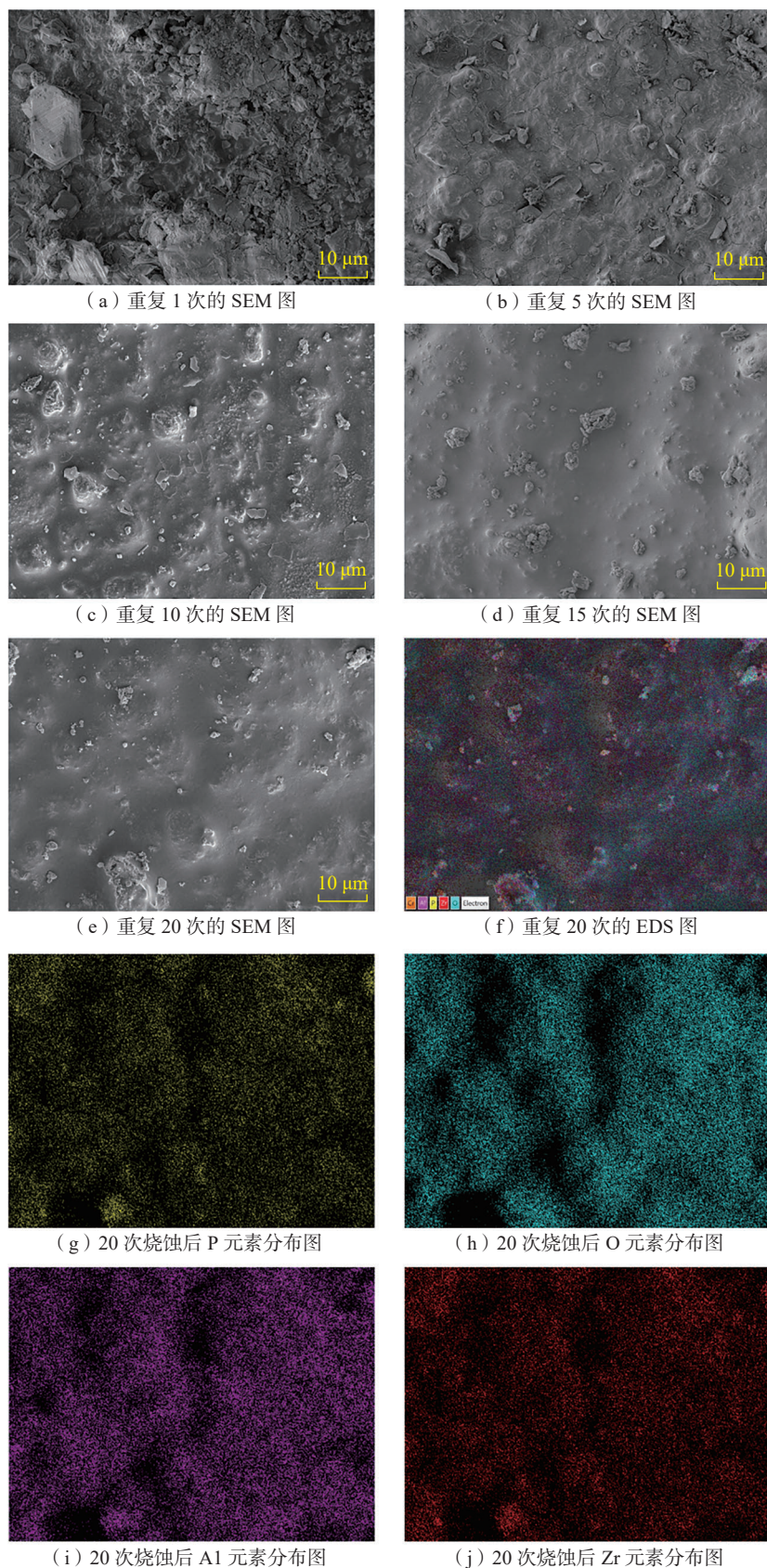


图 6 焦磷酸锆基复合材料重复烧蚀后的 SEM-EDS 图

Fig.6 SEM-EDS images of zirconium pyrophosphate-based composites following repeated ablation

坏,使得氧和高温介质进入材料内部有关。

2.3 焦磷酸锆基复合材料在 1200 °C 热震下的重复使用性能分析

图 7 为焦磷酸锆基复合材料 1200 °C 热震下的随炉图及宏观图像,可以看到,复合材料经过不同次数热冲击后,仍保存基本的尺寸外观,表面未出现裂缝。随着热震次数的增加,材料表面逐渐形成致密化防护层,在第 20 次热冲击后,该防护层基本覆盖材料表面。值得注意的是,复合材料在多次高温热冲击后,表层区域虽显现出部分纤维轮廓,但纤维无明显脱落现象,说明氧化铝纤维与基体形成了良好的界面结合,维持了结构完整性。

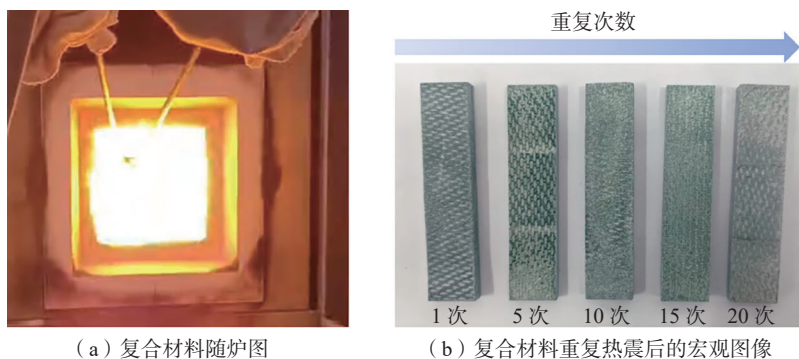
表 2 为复合材料在 1200 °C 热震下厚度和质量随重复次数的变化情况,可以看到,焦磷酸锆基复合材料的厚度表现为先增加后稳定的趋势。其中,前 10 次热冲击后的厚度变化最为显著,厚度变化率从 0.5% 变为 1.5%; 20 次热冲击后,材料厚度变化率为 1.7%。此外,复合材料质量变化率随热震次数的变化趋势与厚度变化基本一致。初期出现质量增重现象,但最终趋于稳定。在经历 20 次热冲击后,质量变化率稳定在 3.5%。这种变化主要源于在热震初期的多相反应: 基体中残留的 ZrB_2 氧化生成 ZrO_2 , 同时伴随小分子逸出,导致孔隙形成。随着热震次数的增加,氧化形成的 ZrO_2 与磷酸盐热解产物进一步生成了 ZrP_2O_7 与 AlPO_4 。该两相在 1200 °C 下表现出优异的化学稳定性,有效抑制了进一步的氧化与结构变形,使得材料的尺寸结构稳定性得到改善。

图 8 (a) 为焦磷酸锆基复合材料 1200 °C 热震下的弯曲强度及导热系数随热震次数的变化。材料的弯曲强度表现为先衰减后平稳的变化规律,在 1 次热冲击后,材料弯曲强度为 45 MPa; 经过 20 次热冲击后

材料的弯曲强度稳定保持在 37 MPa 左右,相较于 1 次热震后,弯曲强度保持率为 82.2%。热震初期强度下降主要是由于残留磷酸盐组分的物相转变及气体逸出导致的孔隙形成和轻微结构膨胀,但纤维骨架有效抑制了裂纹的快速扩展,从而减缓了强

度衰减速率。随着热震次数增加,原位生成的 ZrP_2O_7 表现出优异的化学稳定性,微观结构不再变化,同时纤维与基体间的界面结合状态趋于稳定,使弯曲性能迅速趋于稳定。材料导热系数随着热震次数增加呈现先下降后稳定的趋势,在 1 次热冲击后

导热系数为 $0.248 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; 经过 20 次冲击后材料的导热系数维持在 $0.224 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。热震初期导热系数下降主要是由于物相转变及气体逸出形成的孔隙导致,随着热震次数增加,微观结构不再变化,使导热系数趋于稳定。



(a) 复合材料随炉图

(b) 复合材料重复热震后的宏观图像

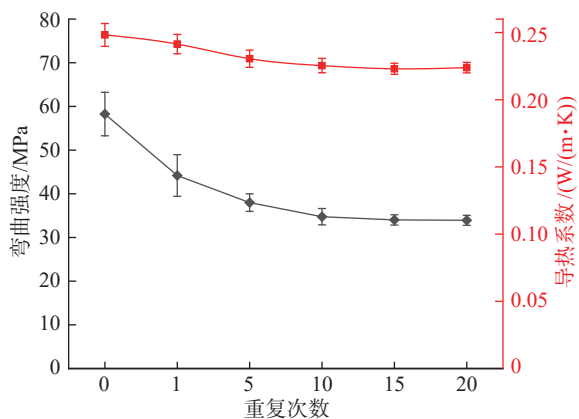
图 7 焦磷酸锆基复合材料 1200 °C 热震下的随炉图和宏观图像

Fig.7 Furnace diagram and macroscopic diagram of zirconium pyrophosphate-based composites under thermal shock at 1200 °C

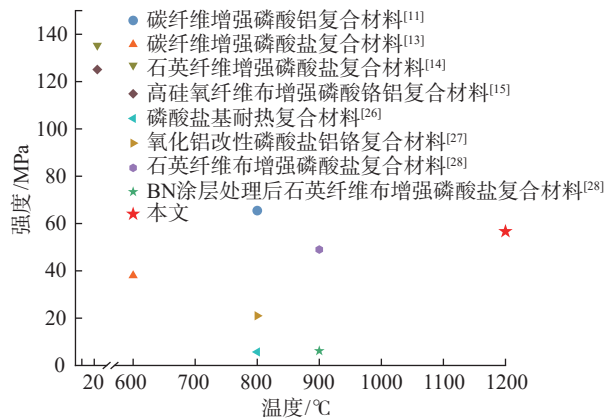
表 2 焦磷酸锆基复合材料 1200 °C 热震下的厚度和质量随重复次数的变化情况

Table 2 Changes in the dimensions and mass of zirconium pyrophosphate-based composites under thermal shock at 1200 °C

重复次数 / 次	初始厚度 / mm	烧后厚度 / mm	厚度变化率 / %	初始质量 / g	烧后质量 / g	质量变化率 / %
1	4.02	4.04	0.5	11.02	11.12	0.9
5	4.07	4.11	1.0	11.00	11.27	2.5
10	4.03	4.09	1.5	11.03	11.40	3.4
15	4.02	4.09	1.7	11.86	12.25	3.3
20	4.12	4.19	1.7	11.29	11.69	3.5



(a) 复合材料 1200 °C 热震下的弯曲强度及导热系数



(b) 焦磷酸锆基复合材料与其他材料的弯曲强度对比

图 8 复合材料弯曲强度及导热系数及其与同类材料的弯曲强度对比

Fig.8 Bending performance and thermal conductivity of composites and comparison of bending strength with similar materials

稳定三维结构,这一变化与材料的弯曲强度变化吻合。

图 10 为焦磷酸锆基复合材料断

裂后的失效机制图,从图 10 (a) 中可以看到,试样在经历 1 次、10 次和 20 次热震测试后表现出不同的破坏

形态,1 次热冲击后的材料断口较为粗糙,断口表面凹凸不平,局部可见纤维粘连现象。随着热震次数的增加,断口趋于平整,并且未出现明显分层现象。结合图 10 (b) 应力应变曲线可以看到,在 1 次热冲击后,材料表现出韧性断裂特征,曲线在峰值后缓慢下降;随着热震次数的增加,峰后应力跌落加快,20 次热震后,曲线应变显著降低且迅速跌落,表现出典型的脆性断裂转变。说明复合材料经过重复热冲击后,材料内部的 ZrP_2O_7 相转变在纤维表面形成致密化的防护层,在增加界面结合强度的同时削减了纤维本身的增韧作用,从而表现出如图 10 (c) 所示的损伤趋势图,即材料受到的应力时,先是集中于材料表面,导致基体产生的微裂纹沿着垂直于载荷的方向拓展,直至材料最终的瞬间断裂。

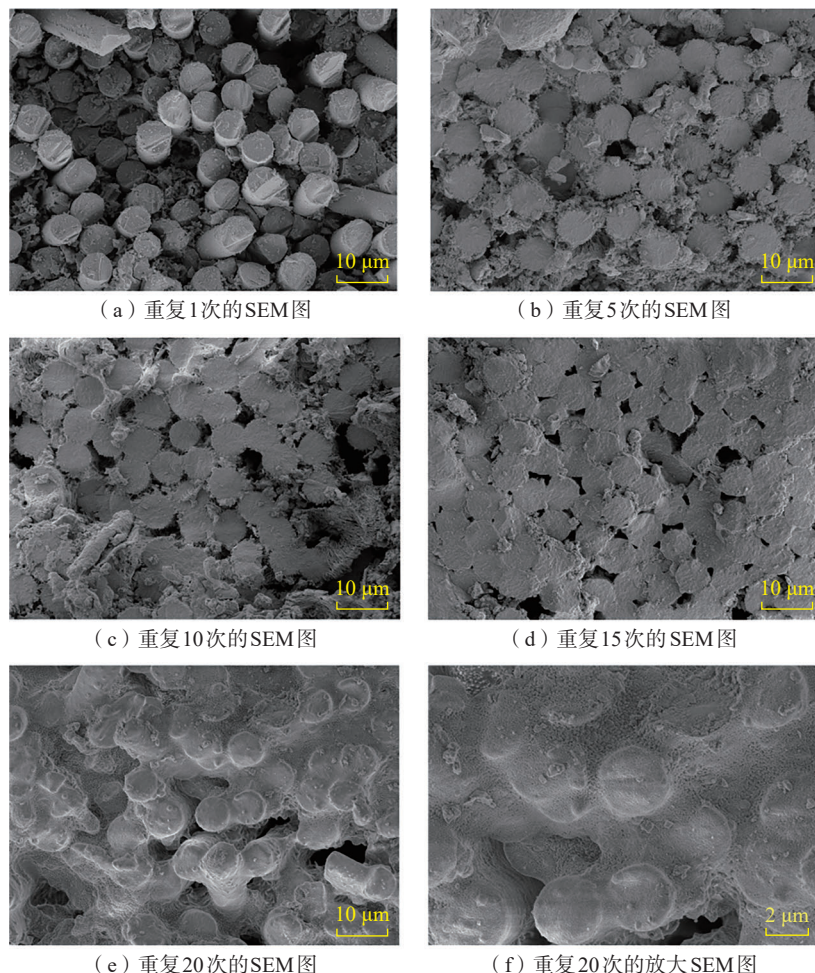


图 9 焦磷酸锆基复合材料 1200 °C 热震下的断面 SEM 图

Fig.9 Cross-sectional SEM images of zirconium pyrophosphate-based composites under thermal shock at 1200 °C

3 结论

本文制备了一种可重复使用的焦磷酸锆基复合材料,并对该复合材料的物相、微观形貌、重复抗烧蚀性能和弯曲性能进行研究,得出以下结论。

(1) 高温热处理后,焦磷酸锆基复合材料基体发生物相转变。 ZrB_2 氧化生成的 ZrO_2 可以与基体高温产物和其热解产生的 P_2O_5 发生原位反应生成耐高温的 ZrP_2O_7 相,同时促

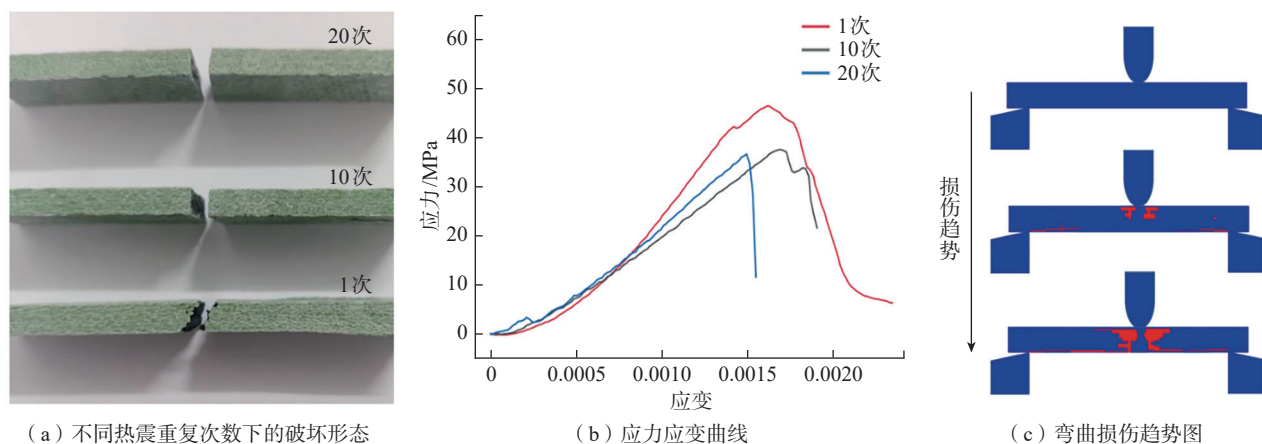


图 10 复合材料失效机制图

Fig.10 Schematic diagram of composite failure mechanisms

进了材料转变为稳定的 AlPO_4 相,提高了材料的致密化程度。

(2) 氧乙炔烧蚀测试中,复合材料线烧蚀率和质量烧蚀率随着重复次数呈现先降低后趋于稳定的趋势,20 次烧蚀后其线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.0009 mm/s 和 0.0010 g/s 。重复烧蚀后材料表面形成连续均匀的 ZrP_2O_7 相保护层,提升了材料的抗烧蚀性能和重复使用性。

(3) 1200°C 热震测试中,复合材料表现出优异的热稳定性和弯曲强度保持率。其厚度和质量变化均呈现先降低后稳定的趋势。20 次高温热冲击后,材料厚度变化为 1.7% ;质量变化率为 3.5% ,具有良好的热稳定性和抗热震性能。弯曲强度在经历 20 次热冲击后稳定在 37 MPa 左右,弯曲强度保持率为 82.2% 。

需要指出的是,本文的力学性能表征均基于室温条件,尚未涉及实时高温下的强度测试。高温服役环境中材料的力学行为及其失效机制仍有待进一步探索,这也是后续研究的重点方向。

参考文献

[1] 焦健,杨金华,徐海跃,等.航空领域用陶瓷基复合材料研究进展[J].航空制造技术,2026,69(9):28-42.

JIAO Jian, YANG Jinhua, XU Haiyue, et al. Research progress on ceramic matrix composites for aviation applications[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2026, 69(9): 28-42.

[2] DANIEL A, IVATURI S, KUMAR A, et al. Development and characterization of a contoured passive thermal protection system[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2019, 16(1): 170-184.

[3] 陈玉峰,洪长青,胡成龙,等.空天飞行器用热防护陶瓷材料[J].现代技术陶瓷,2017,38(5):311-390.

CHEN Yufeng, HONG Changqing, HU Chenglong, et al. Ceramic-based thermal protection materials for aerospace vehicles[J]. Advanced Ceramics, 2017, 38(5): 311-390.

[4] 李筱喧,付前刚,文子豪,等.极端环境用超高温陶瓷结构材料研究进展[J].无机材料学报,2025,40(10):1045-1078.

LI Xiaoxuan, FU Qiangang, WEN Zihao, et al. Research progress on ultra-high temperature ceramic structural materials for extreme environments[J]. Journal of Inorganic Materials, 2025, 40(10): 1045-1078.

[5] CAO X Q, ZHAO K L, WANG L, et al. Robust, thermally insulating, and high-temperature resistant phosphate-enhanced mullite fiber porous ceramic composites[J]. Ceramics International, 2024, 50(13): 23733-23743.

[6] 李文虎. 锆磷酸盐陶瓷材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(5): 1118-1121.

LI Wenhui. Research progress of zirconate-phosphate ceramics[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2011, 30(5): 1118-1121.

[7] 秦真波,夏大海,吴忠,等.磷酸盐无机涂料及其研究进展[J].表面技术,2019,48(12):34-42.

QIN Zhenbo, XIA Dahai, WU Zhong, et al. Phosphate inorganic coating and its research progress[J]. Surface Technology, 2019, 48(12): 34-42.

[8] 薛金龙,吴易泽,王超,等.一种 TiO_2 改性石英短切纤维增强磷酸盐复合材料的制备[J].化学与粘合,2025,47(1):27-29.

XUE Jinlong, WU Yize, WANG Chao, et al. Preparation of a TiO_2 -modified Quartz Chopped Fiber Reinforced Phosphate Composite Material[J]. Chemistry and Adhesion, 2025, 47(1): 27-29.

[9] WANG H, GENG H R, LIU C L. The influence of SiO_2 on the aluminum borate whisker reinforced aluminum phosphate wave-transparent materials[J]. Procedia Engineering, 2012, 27: 1222-1227.

[10] 王小兵,秦岩,傅华东,等.碳纤维增强磷酸铝复合材料的力学性能研究[J].复合材料科学与工程,2024(10):45-52.

WANG Xiaobing, QIN Yan, FU Huadong, et al. Mechanical properties of carbon fiber reinforced aluminum phosphate composites[J]. Composites Science and Engineering, 2024(10): 45-52.

[11] 邵思航.连续碳纤维增强磷酸盐陶瓷复合材料的组织结构与性能[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2022.

SHAO Sihang. Microstructure and properties of continuous carbon fiber reinforced phosphate ceramic composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022.

[12] 杨小波,吕毅,王华栋,等.尖晶石固化磷酸铝基复合材料的制备与性能[J].材料导报,2019,33(18):3012-3015.

YANG Xiaobo, LÜ Yi, WANG Huadong, et al. Preparation and properties of aluminum phosphate composite cured by spinel[J]. Materials Review, 2019, 33(18): 3012-3015.

[13] 于士杰,李国栋,王洋,等.碳纤维增强磷酸盐复合材料的制备与力学性能[J].粉末冶金材料科学与工程,2022,27(3):302-309,318.

YU Shijie, LI Guodong, WANG Yang, et al. Preparation and mechanical properties of carbon fiber reinforced phosphate composites[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2022, 27(3): 302-309, 318.

[14] 李进,何培刚.磷酸盐成分对石英纤维增强磷酸盐复合材料力学与介电性能的影响研究[J].航空制造技术,2024,67(14):83-92.

LI Jin, HE Peigang. Effect of phosphate composition on mechanical and dielectric properties of quartz fiber-reinforced phosphate composites[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2024, 67(14): 83-92.

[15] 刘正海,王海滨,霍冀川,等.高硅氧纤维布增强磷酸铝复合材料的性能研究[J].非金属矿,2012,35(2):36-38.

LIU Zhenghai, WANG Haibin, HUO Jichuan, et al. Properties of high silica cloth reinforced phosphate of chrome-alumina matrix composite[J]. Non-Metallic Mines, 2012, 35(2): 36-38.

[16] 中国航天科技集团公司. GJB 323B—2018,烧蚀材料烧蚀试验方法[S].北京:中国标准出版社,2018.

China Aerospace Science and Technology Corporation, GJB 323B—2018, Test method for ablation of ablators[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.

[17] 全国耐火材料标准化技术委员会. GB/T 30873—2014,耐火材料抗热震性试验方法[S].北京:中国标准出版社,2014.

National Refractory Standardization Technical Committee. GB/T 30873—2014, Refractory materials-determination of thermal shock resistance[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014.

[18] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB/T 1449—2005,纤维增强塑料弯曲性能试验方法[S].北京:中国标准出版社,2005.

National Standardization Technical Committee of Fiber Reinforced Plastics. GB/T 1449—2005, Test method for flexural properties of fiber reinforced plastics[S]. Beijing: Standards Press of China, 2005.

[19] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB/T 10295—2008, 绝热材料稳态热阻及有关特性的测定 热流计法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

National Technical Committee for Standardization of Fiber-Reinforced Plastics. GB/T 10295—2008, Determination of steady-state thermal resistance and related properties of insulation materials by heat flow meter method[S]. Beijing: China Standards Press, 2008.

[20] MACHIDA M, YOSHIDA H, HAMADA T, et al. Metal-support interactions in rhodium catalysts supported on tetravalent metal pyrophosphates (MP_2O_7 ; M = Si, Ti, and Zr)[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(45): 24920–24929.

[21] ZHANG S S, SUN W, ZHAN Z Z, et al. Zirconium phosphate ceramic composites:

High-temperature resistant materials for thermal protection and insulation up to 2500 °C [J]. Extreme Materials, 2025, 1(4): 59–72.

[22] WANG Q K, JIA D C, DUAN W J, et al. Effect of P/Al ratio on an acid aluminum phosphate solution: Thermal evolution and hygroscopic behavior[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 966: 171487.

[23] FERNANDO J A, CHUNG D D L. Improving an alumina fiber filter membrane for hot gas filtration using an acid phosphate binder[J]. Journal of Materials Science, 2001, 36(21): 5079–5085.

[24] ROUSSEAU G, MONTAGNE L, MÉAR F O. Further insights on the thermal degradation of aluminum metaphosphate prepared from aluminum dihydrogen phosphate solution[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(9): 4970–4976.

[25] 李超, 张雷, 周科朝, 等. 磷酸盐连接 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的界面形貌和连接机理[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5): 1060–1065.

LI Chao, ZHANG Lei, ZHOU (Ke)

(Chao|Zhao), et al. Interface microstructure and bonding mechanism of phosphate bonding NiFe_2O_4 cermet[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(5): 1060–1065.

[26] 杨小波, 黄玉东, 张杰, 等. 磷酸盐基耐热复合材料的制备与性能[J]. 化学与粘合, 2005, 27(2): 67–70.

YANG Xiaobo, HUANG Yudong, ZHANG Jie, et al. Preparation and properties of phosphate base heat-resisting composites[J]. Chemistry and Adhesion, 2005, 27(2): 67–70.

[27] 孙寅. 磷酸铬铝透波材料的制备及其性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2011.

SUN Yin. Preparation and performance study of chromium aluminum phosphate wave-transmitting materials[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2011.

[28] 贾占林. 石英纤维布增强磷酸盐陶瓷基复合材料的组织结构与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.

JIA Zhanlin. Study on the microstructure and properties of quartz fiber cloth-reinforced phosphate ceramic matrix composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.

Preparation and Study of Thermal Protection and Reusability Properties of Fiber-Reinforced Zirconium Pyrophosphate-Based Composites

DING Jie¹, WU Fangyi¹, WANG Degang², LIU Mengtian¹, ZHANG Haoyan¹, YANG Kang¹,
MA Yuzhe¹, DU Mengyuan¹

(1. Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Shenyang Aircraft Design & Research Institute, Shenyang 110035, China)

[ABSTRACT] In this study, using ZrB_2 -modified phosphate slurry as the matrix and alumina fiber as the reinforcement, fiber-reinforced zirconium pyrophosphate matrix composites were prepared by prepreg lamination, hot press curing, and high-temperature treatment. First, the formation mechanism of zirconium pyrophosphate matrix was analyzed through phase characterization of the composite material before and after high-temperature treatment. Second, the thermal resistance performance and variation patterns of the composite materials under repeated heating were studied through oxy-acetylene ablation tests and 1200 °C thermal shock tests, and the bending properties of the composites after thermal shock testing were characterized. The results show that after undergoing 20 cycles of oxy-acetylene ablation at a heat flux of 2.4 MW/m^2 , the average of linear ablation rate and mass ablation rate of the composites are 0.0009 mm/s and 0.0010 g/s. After 20 cycles of 1200 °C thermal shock testing, the thickness change rate of the material is 1.7%, the mass change rate is 3.5%, and the bending strength retention rate is 82.2%.

Keywords: Zirconium pyrophosphate; Alumina fiber; Reusability; Thermal protection; Flexural properties

(责编 晓月)