

引文格式: 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.

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

李进¹, 何培刚²

(1. 航空工业直升机设计研究所, 景德镇 330001;

2. 哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001)

[摘要] 研究了 P/Al 比、Cr/Al 比对石英纤维增强磷酸盐复合材料物相组成、组织结构、力学性能与介电性能的影响。结果表明, 磷酸盐基体的物相组成主要为 Berlinite 相、低温方石英型 $AlPO_4$ 及未反应的 $\alpha-Al_2O_3$, 基体相的组成比例及微观结构受 P/Al 比、Cr/P 比影响较大。当 P/Al=4.1、Cr/P=0.04 时, 复合材料力学性能最佳, 拉伸强度为 108.6 MPa, 弯曲强度为 135.3 MPa, 断裂韧性 K_{IC} 为 $6.6 MPa \cdot m^{1/2}$, 复合材料表现为弱结合界面的塑性断裂特征。分析认为, 此时基体中含有较多粘接性能良好的 $Al(H_2PO_4)_3$ 相, 基体表现为光滑平面状结构, 有利于基体与纤维形成完整连续的良好界面层。此外, 材料介电性能受 Cr 含量影响较大, 除 Cr/P=0.08 材料外, 所制备材料介电性能均可满足高温透波材料性能要求, 拥有广阔的应用前景。

关键词: 磷酸盐; 石英纤维织物; 力学性能; P/Al 比; Cr/P 比

Effect of Phosphate Composition on Mechanical and Dielectric Properties of Quartz Fiber-Reinforced Phosphate Composites

LI Jin¹, HE Peigang²

(1. AVIC Helicopter Research and Design Institute, Jingdezhen 330001, China;

2. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

[ABSTRACT] The effects of P/Al ratio and Cr/Al ratio on the phase composition, microstructure, mechanical properties and dielectric properties of quartz fiber-reinforced phosphate composites were investigated. The results show that the phase composition of the phosphate matrix is mainly composed of Berlinite phase, low-temperature quartz type $AlPO_4$ and unreacted $\alpha-Al_2O_3$, and the composition ratio and microstructure of the matrix phase are influenced by the P/Al ratio and Cr/P ratio. When P/Al=4.1 and Cr/P=0.04, the composites have the best mechanical properties, with tensile strength of 108.6 MPa, bending strength of 135.3 MPa and fracture toughness K_{IC} of $6.6 MPa \cdot m^{1/2}$, and the composites exhibit the plastic fracture characteristics of weak bonding interface. It is analyzed that at this time the matrix contains more $Al(H_2PO_4)_3$ phase with good bonding properties, and the matrix exhibits a smooth planar-like structure, which is conducive to the formation of a complete and continuous good interfacial layer between the matrix and the fiber. In addition, the dielectric properties of the materials are greatly affected by the Cr content, except for Cr/P=0.08 materials, the dielectric properties of the prepared materials can meet the performance requirements of high-temperature wave-transparent materials, and have a broad application prospect.

Keywords: Phosphate; Quartz fiber fabric; Mechanical properties; P/Al ratio; Cr/P ratio

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2024.14.083

磷酸盐材料是一种粘接性能良好的无机胶黏剂,在耐火陶瓷黏接剂、耐磨耐高温/抗氧化涂层、多孔材料密封剂、耐火复合材料基体等领域有广泛的应用^[1]。近年来,磷酸盐材料由于具有介电性能优异、强度高、耐高温、热膨胀系数低等优势成为高温透波材料领域广受关注的新型材料^[2-3]。最早于1995—1996年,Suzdal'tsev等^[4]就以磷酸盐为黏结剂,在低温时进行无压烧结,制备了磷酸盐-氮化硅陶瓷复合材料,材料的介电性能随温度的变化很小。值得注意的是,纤维增强磷酸盐复合材料的固化成型工艺与一般陶瓷基复合材料有显著区别,其制备过程中不需要高温高压的环境,成型方法与树脂基复合材料接近,未来有望兼容RTM、3D打印等新兴成型工艺方法^[5-7]。相比于其他无机非金属透波材料,纤维增强磷酸盐陶瓷基复合材料在保证材料的介电性能和力学性能基础上具有低温制备、高温使用、生产周期短、成本低等优点,在高温透波材料领域拥有广阔的应用前景。

目前我国针对纤维增强磷酸盐作为高温透波材料的研究还处于初级阶段,在保证磷酸盐高温介电性能的前提下,材料力学性能受基体性能限制,表现较差^[8-9]。并且成分、制备工艺对磷酸盐基体的物相结构与性能的影响机制尚不清晰。因而阐明磷酸盐材料成分与工艺过程对低温聚合机制与高温演化过程的影响,优化复合磷酸盐基体组成,制备出介电-机械综合性能优异的磷酸盐复合材料成为目前研究重点^[10-11]。

本文通过研究基体的磷/铝(P/Al)摩尔比、铬/磷(Cr/P)摩尔比对复合材料物相组成、组织结构、力学性能和介电性能的影响,阐明磷酸盐成分对材料聚合过程与高温演化过程的影响机理,为调节磷酸盐聚合物反应参数,优化复合材料基体组成提供数据支持,进而为提高石英纤维增强磷酸盐复合材料的力学性能提供参考和依据。

1 试验及方法

1.1 原材料

本文制备磷酸铝浆料所用原料及制备复合材料所用二维石英纤维布的规格与来源如表1所示。

1.2 纤维增强磷酸盐复合材料的制备

纤维增强磷酸盐复合材料的制备选用手糊预浸料、模压的方式,具体可分为磷酸盐基体浆料的制备与复合材料的制备两步。

(1)磷酸盐基体浆料的制备过程。将一定浓度的磷酸溶液与氢氧化铝按一定P/Al比例入三颈烧瓶中,在冷凝回流装置中100℃反应12~24h至溶液澄清。按一定Cr/P比加入CrO₃,并加入甲醇还原得到磷酸盐

溶液。而后将磷酸盐溶液转移至放有ZrO₂陶瓷磨球的球磨罐中,按设置好的试验剂量将一定量的Al₂O₃填料和ZnO固化剂混合后加入到磷酸盐溶液中。加料完成后,将球磨罐密封好,放在混料机球磨混料24h即可得到磷酸盐基体浆料。

(2)复合材料样品制备过程。首先将石英纤维布裁剪成15cm×15cm的正方形,然后300℃处理2h以除去纤维表面浸润剂;而后采用手糊法将预处理好的石英纤维布用磷酸盐基体浆料浸渍并按纤维束平行铺放得到磷酸盐纤维预浸料,最后采用模压成型的方式,将装有预浸料的模具放入烘箱中,在250℃温度下加热固化,最后脱模即可制得石英纤维增强磷酸盐复合材料的成型板材。

1.3 性能测试

1.3.1 X射线衍射(XRD)分析

在Empyrean型X射线衍射仪(荷兰Panalytical公司)上进行磷酸盐基体的物相检测。其中靶材选用Cu-Kα($\lambda=0.15406\text{ nm}$),加速电压和加载电流分别为40kV和100mA。扫描步长和扫描速度分别为0.02°和8°/min。

1.3.2 扫描电镜(SEM)分析

在Helios Nanolab600i型场发射环境扫描电镜(美国FEI公司)上观测基体和复合材料的显微形貌,辅以配套的能量分散谱仪(EDS)对基体元素分布情况进行检测。在测试前使用Gatan离子喷镀仪对试样表面喷金增加导电性,喷金过程中电流为30mA,时间为300s。喷金处理后,试样表面呈现出均匀明亮的金黄色。

1.3.3 拉伸强度和拉伸模量测试

在Instron-5569型电子万能试验机上测定复合材料拉伸强度,拉伸试样为直条状,试样宽10mm、厚3mm、长120mm,加载速率为2mm/min,采样间隔为50ms。加载前,夹持25mm引伸计测量试样应变,由应力-应变曲线求得试样拉伸模量。每组测试4个试样,取平均值。

表1 原材料规格及来源

Table 1 Raw material specifications and sources

原材料名称	化学式	质量分数/%	生产厂家
磷酸	H ₃ PO ₄	85	天津市耀华化学试剂有限责任公司
氢氧化铝	Al(OH) ₃	99.5	天津市天力化学试剂有限公司
氧化铬	CrO ₃	99.5	天津市天力化学试剂有限公司
甲醇	CH ₃ OH	99.5	天津市富宇精细化工有限公司
氧化铝	Al ₂ O ₃	99.5	天津市天力化学试剂有限公司
氧化锌	ZnO	99.9	天津市天力化学试剂有限公司
石英纤维布	SiO ₂	99.98	湖北菲利华石英玻璃股份有限公司

1.3.4 弯曲强度测试

采用三点弯曲法在 Instron-5569 型电子万能试验机上测定复合材料弯曲强度,试样宽 4 mm、厚 3 mm、长 36~40 mm,跨距 30 mm,沿 Z 向加载,加载方向如图 1 所示,加载速率 0.5 mm/min,每组测试 4 个试样,取平均值。抗弯强度的计算公式为

$$\sigma_f = \frac{3P_a L}{2bh^2} \quad (1)$$

式中, σ_f 为弯曲强度,MPa; P_a 为断裂载荷,N; L 为跨距,mm; b 为试样宽度,mm; h 为试样厚度,mm。

1.3.5 断裂韧性测试

复合材料断裂韧性同样在 Instron-5569 型电子万能试验机上测定,测试方法为单边切口梁法 (SENB 法),试样尺寸为宽 3 mm、厚 4 mm、长 36~40 mm,预制缺口深度约为 2 mm,跨距为 20 mm,用金刚石刀片在内圆切割机上完成缺口切割,缺口宽度约为 0.2 mm。沿 Y 方向加载不易出现分层现象,更能充分体现纤维的增韧效果,加载方向如图 2 所示,加载速率为 0.5 mm/min,每组测试 4 个试样,取平均值。

断裂韧性 K_{IC} 的计算公式为

$$K_{IC} = S \frac{3P_b L \sqrt{10a}}{200bh^2} \quad (2)$$

$$S = 1.93 - 3.07 \frac{a}{h} + 14.53 \left(\frac{a}{h}\right)^2 - 25.07 \left(\frac{a}{h}\right)^3 + 25.8 \left(\frac{a}{h}\right)^4 \quad (3)$$

式中, K_{IC} 为断裂韧性,MPa·m^{1/2}; P_b 为最大载荷,N; a 为缺口深度,mm。

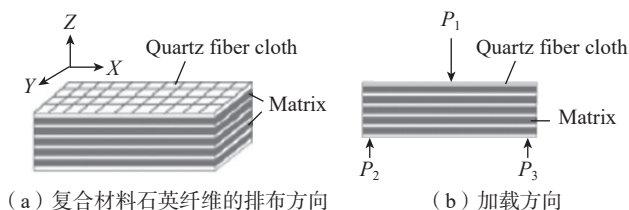


图 1 弯曲载荷加载方向示意图

Fig.1 Schematic diagram of loading direction of bending load

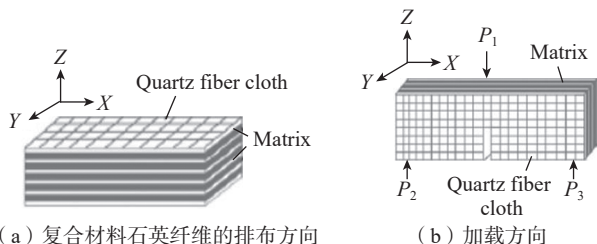


图 2 断裂韧性载荷加载方向示意图

Fig.2 Schematic diagram of loading direction of fracture toughness load

1.3.6 介电性能测试

采用电子科技大学生产的介电性能测试仪对复合材料的介电常数和介电损耗进行测试,测试方法为“高 Q 腔”法,测试频率为 7~18 GHz,样品规格为 $\Phi 50$ mm,厚度为 2 mm。

2 结果与讨论

2.1 不同 P/Al 摩尔比对复合材料组织结构和力学性能的影响

不同 P/Al 比对磷酸盐基体的组成和性质有重要影响,进而影响最终制备的复合材料性能,为了研究不同 P/Al 比的基体对复合材料组织结构和性能的影响,制备了不同 P/Al 摩尔比的磷酸盐聚合物复合材料,保持磷酸浓度为 45%,Cr/P 摩尔比为 0.04,Al₂O₃ 添加量为磷酸质量分数的 85%,ZnO 添加量为磷酸质量分数的 2%。图 3 为不同 P/Al 比基体固化后的 XRD 衍射图谱。可知,不同 P/Al 比磷酸盐基体固化后的相组成主要为 AlPO₄ (PDF#11-0500)、Berlinite 相、Al(H₂PO₄)₃ 相及未反应完全的刚玉型 α -Al₂O₃。其中,AlPO₄ 为低温方石英型结构^[12],属于正交晶系;Berlinite 为一种磷铝矿结构,正 AlPO₄ 盐,六方晶系,由氧原子桥接 [PO₄] 四面体和 [AlO₄] 四面体组成的共价网络结构^[13]。由图 3 可以看出,当 P/Al 比由 3.5 变化为 3.7,磷酸盐的主相发生了明显改变,由低温方石英型 AlPO₄ 转变为 Berlinite 相,并且随着 P/Al 比的增大,低温方石英型 AlPO₄ 衍射峰逐渐减弱,Berlinite 衍射峰增强,推测是由于较高的 P/Al 比使得基体拥有过量磷酸的存在,有利于高温下与填料间的反应,利于原子间的扩散重排,使得结构中存在缺陷的低温方石英相磷酸铝减少。值得注意的是,当 P/Al=4.1 时,固化后的基体中出现了大量 Al(H₂PO₄)₃ 相,推测

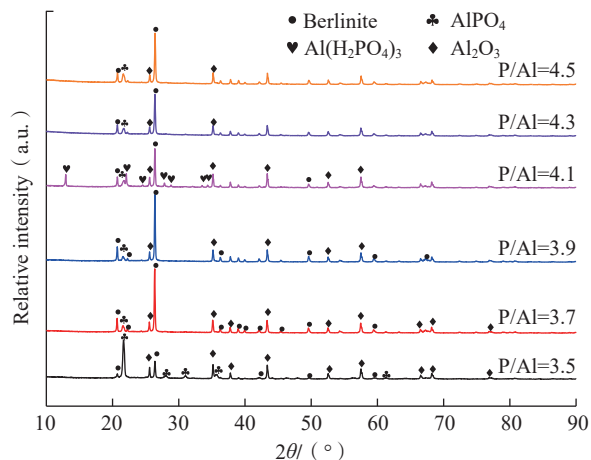


图 3 不同 P/Al 比磷酸盐基体固化后的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of cured phosphate matrix with different P/Al ratios

是由于过量磷酸与 Al_2O_3 反应生成的。但随着 P/Al 比的继续增大, $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 相消失可能是由于更高的酸性使其与填料进一步反应, 使得 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 消失完全转变为 AlPO_4 相。此外, P/Al 比从 3.5 增加到 4.5 的变化过程中, 基体保持了明显的晶体特征, 结晶度高, 未表现出非晶相, 由此可知基体经过 250 °C 固化后, 可得到完整的陶瓷相。

图 4 为不同 P/Al 比磷酸盐固化后基体的显微形貌, 可以看出磷酸盐基体的典型形貌, 整体由连续分布的 AlPO_4 包裹未完全反应的 Al_2O_3 陶瓷颗粒组成。固化的基体整体连续致密, 无微裂纹, 但也存在一定的孔隙, 这是由于基体浆料在固化过程中水分的蒸发造成的。由图 5 中 P、Cr 元素在选区内的分布可知, 磷酸盐在区域内的元素分布均匀并无偏聚, 表明基体在固化过程中反应均匀。并且值得注意的是, 当 P/Al=3.5 时, AlPO_4 粘结 Al_2O_3 形成的基体呈明显的颗粒状, 且存在大量微观孔洞, 这可能是由于制样过程中基体断裂, 低温方石英型 AlPO_4 粘结力不足而使得断裂过程中 Al_2O_3 颗粒脱落所致; 当 P/Al 比从 3.5 增大到 4.1, 基体颗粒状形貌逐渐模糊, 逐渐呈现出平整的平面状形貌; 当 P/Al=4.1 时, 已观察不到明显的凸起颗粒; 而当 P/Al 比继续从 4.3 增大到 4.5 时, 颗粒状形貌重新出现, 基体呈现出粗糙

结构, 但基本微观上没有出现类似 P/Al=3.5 时的孔洞结构, 基体连续致密, 整体与 P/Al=3.7 时的形貌相似。由上可知材料在 P/Al=4.1 时平面状材料结构拥有更为连续致密的微观结构。而由图 6 纤维增强磷酸盐复合材料的显微形貌可以看到, 经向与纬向编织的石英纤维束之间被磷酸盐基体填充致密, 孔隙较少, 表明基体对石英纤维的浸润性较好, 在压力作用下能够形成紧密堆积, 有利于提高磷酸盐基体的内聚强度和形成良好的界面结合强度。值得一提的是, P/Al 比为 3.7~4.1 时纤维与基体的界面更为连续, 而当 P/Al 比为 3.5 和 4.5 时界面处存在少量孔洞与缺陷, 这与基体结构表现一致, 因而可见平面状连续基体结构更有利于纤维与基体间的结合与载荷传递。但总体来看制备出的复合材料纤维无明显翘曲、脱粘、剥离现象, 质量较好。

图 7 为不同 P/Al 比石英纤维增强磷酸盐复合材料的力学性能。图 7 (a) 和 (b) 分别为不同 P/Al 比复合材料的拉伸强度和拉伸模量, 可以看出, 随着 P/Al 比的增大, 复合材料的拉伸强度和拉伸模量均表现出先增大后减小的趋势, 当 P/Al=4.1 时, 复合材料的拉伸强度和拉伸模量达到最大, 分别为 108.6 MPa 和 23.4 GPa, 相比于 P/Al=3.5 时, 拉伸强度增加 22.4%, 拉伸模量增加 40.1%, 并且拉伸强度性能稳定、离散度较小, 表现出明

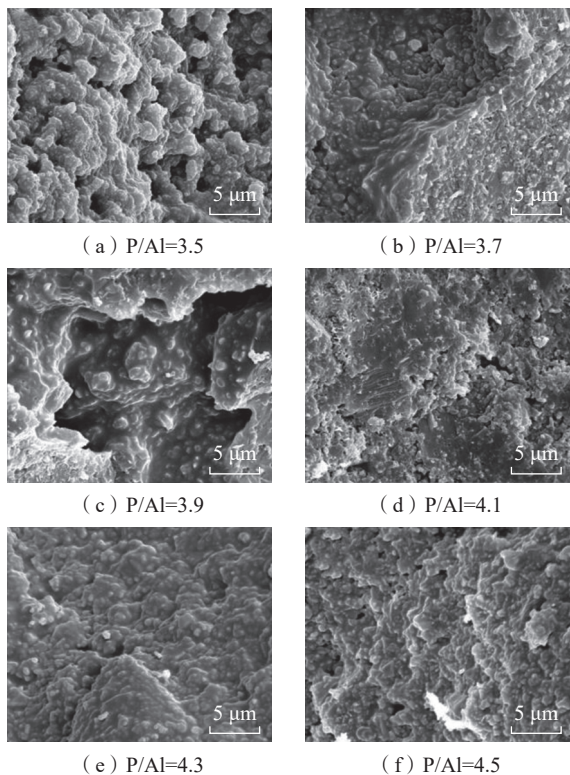


图 4 不同 P/Al 比磷酸盐聚合物基体固化后的显微形貌
Fig.4 Microscopic morphology of cured phosphate matrix with different P/Al ratios

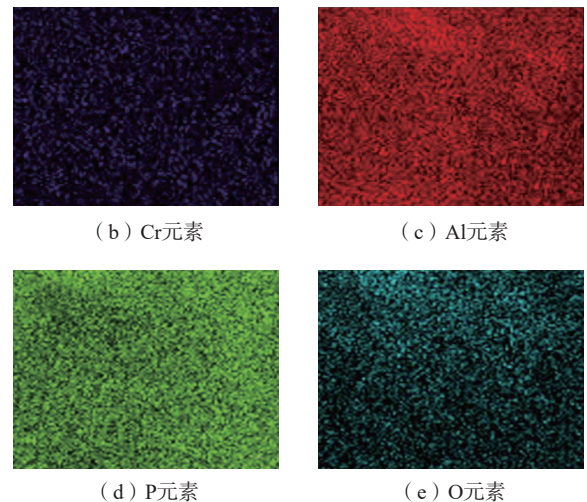
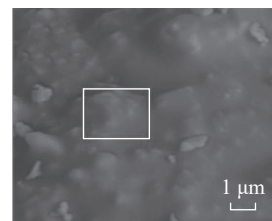


图 5 P/Al=3.7 时磷酸盐基体固化后的 SEM-EDS 图
Fig.5 SEM-EDS image of the cured phosphate matrix at P/Al=3.7

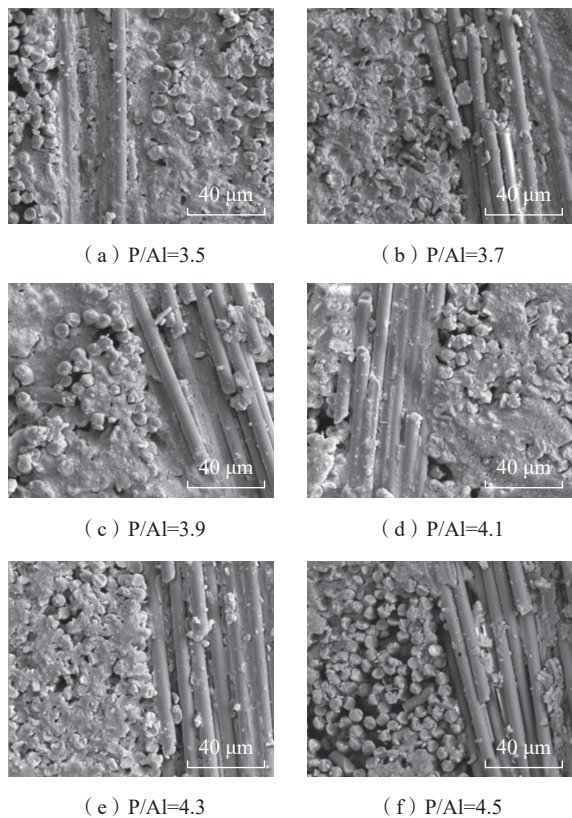


图6 不同 P/Al 比石英纤维增强磷酸盐复合材料的显微形貌
Fig.6 Microscopic morphology of quartz fiber-reinforced phosphate composites with different P/Al ratios

显的性能优势。

综合物相和显微组织结构分析可知,从物相组成上来说,基体中 Berlinite 相含量增多有助于基体强度的提高,这是因为 Berlinite 相能够在 Al_2O_3 颗粒之间形成强的键合^[14],提高基体强度。而当 P/Al=4.1 时,基体中还保留了一定量的 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 相,因 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 相优异的粘接性能^[15],少量 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 相的存在对复合材料纤维与基体结合力的提高有积极意义。从显微组织结构上来说,平面状的基体形貌相比于颗粒状,能够最大限度地增加基体与纤维的接触面积,有利于磷酸盐基体与纤维形成完整连续的良好界面层,有利于纤维与基体间的载荷传递。因此,随着 P/Al 比的增大,复合材料的拉伸强度和拉伸模量表现出先增大后减小的趋势,当 P/Al=4.1 时,复合材料的拉伸强度和拉伸模量性能最好。

从图 7 (c) 可以看出,曲线表现为典型的纤维与基体间弱结合界面的复合材料塑性断裂特征,纤维表现出良好的增韧效果。整体断裂可分为 4 个阶段: *OL* 段为线弹性变形阶段,模量为定值,当到达 *L* 点时,基体开始萌生新的裂纹; *LP* 段,随着应力的提高,基体不断产生裂纹使材料模量下降; *PM* 段,应力继续提高,裂纹也越来越大,部分纤维断裂,模量继续下降,当应力达到 *M* 点后达到复合材料的强度极限; *MN* 段,此阶段未断裂的纤维仍能承担一部分载荷,纤维脱粘、拔

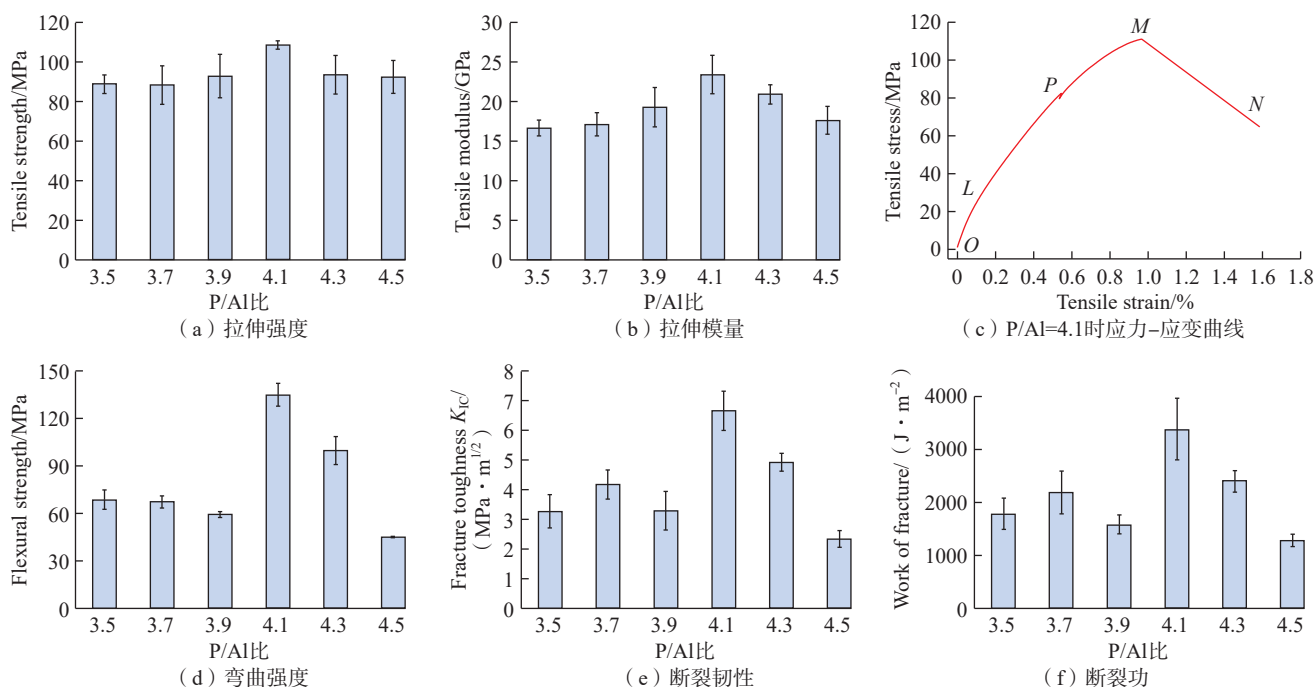


图7 不同 P/Al 比纤维磷酸盐复合材料的力学性能
Fig.7 Mechanical properties of fiber-reinforced phosphate composites with different P/Al ratios

出,复合材料逐层断裂,所能承担的应力快速下降,最终完全断裂。

图 7 (d) 为不同 P/Al 比复合材料的弯曲强度,可以看出,不同 P/Al 比复合材料的弯曲强度值表现出明显的差距,其中,当 P/Al 为 4.1 和 4.3 时,弯曲强度较高,尤其是当 P/Al=4.1 时,弯曲强度为 135.3 MPa,相比于 P/Al=4.3 时的 100.0 MPa,弯曲强度增加 35.3%;相比于弯曲强度最小, P/Al=4.5 时的 45.5 MPa,增加了约 2 倍,仍显示出明显的性能优势。与拉伸强度测试结果的相似性和规律性不同的是,弯曲强度测试结果出现了两极分化,这可能是由于弯曲试验比拉伸试验力学环境更加复杂,除了轴向拉应力外,还包括压缩、剪切等多种受力模式,因此需要材料具有良好的综合力学性能。而 P/Al=4.1 时,基体中 AlPO_4 主要为强度较好的 Berlinite 相,并且由于 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 相以及平面状的显微形貌,使得复合材料拥有良好的基体结合状态。

图 7 (e) 和 (f) 分别为不同 P/Al 比复合材料的断裂韧性和断裂功,可以看出,当 P/Al=4.1 时,复合材料的韧性最好,断裂韧性 K_{IC} 为 $6.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,断裂功为 3393 J/m^2 。除了 P/Al=4.5 外,其他不同 P/Al 比复合材料的 K_{IC} 在 $3 \sim 5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 左右,断裂功在 $1500 \sim 3500 \text{ J/m}^2$ 左右。一般浸渍烧结工艺制备的石英纤维增强石英材料的断裂韧性 K_{IC} 为 $2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 左右,与之相比,石英纤维增强磷酸盐复合材料的断裂韧性有了显著提高,复合材料表现出更高的可靠性。与前述结果相似,材料在 P/Al=4.1 时表现出最佳的性能,但值得注意的是, P/Al=4.5 时,弯曲强度和断裂韧性下降较快,可能是因为 P/Al 比过大,基体浆料酸性较大,对纤维的腐蚀损伤造成的。

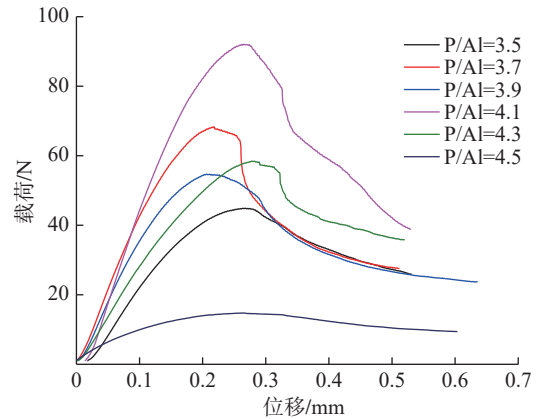
图 8 (a) 为不同 P/Al 比复合材料带缺口试样弯曲载荷-位移曲线,可以看出试样的失效方式均表现为韧性断裂特征。图 8 (b) 为弯曲试样失效的宏观照片,可以看出试样没有明显的断口。但当 P/Al 为 3.5 和 4.5 时,试样发生明显的开裂,并且试样的拉伸侧和压缩侧均存在裂纹,说明试样的开裂形式为拉断与剪切破坏,此外,开裂区域及整个试样表面并未发生分层,表明复合材料的层间结合强度较高。综上,纤维增强磷酸盐复合材料在 P/Al=4.1 时表现出最佳的机械性能。

2.2 不同 Cr/P 摩尔比对复合材料组织结构和力学性能的影响

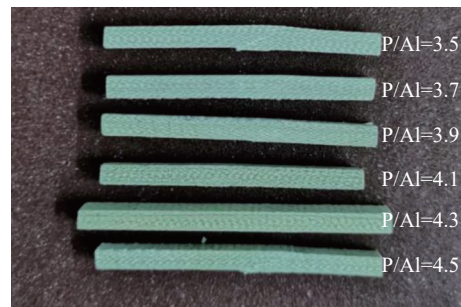
Cr^{3+} 虽然在磷酸盐聚合物基体中占比较少,但其不同添加量对基体的组成和性质有着不可忽视的作用,为了探究 Cr^{3+} 含量对复合材料组织结构和性能的影响,制备了不同 Cr/P 摩尔比的磷酸盐复合材料, P/Al 摩尔比选用 2.1 节中力学性能最佳的配比 (P/Al=4.1),并控制

填料含量,制备工艺不变。

图 9 为不同 Cr/P 比基体固化后的 XRD 图谱。可以看出,由于 Cr^{3+} 含量较少, XRD 图谱中并未寻到含 Cr^{3+} 的各类无机盐的特征峰,物相仍以磷酸铝和残余 Al_2O_3 为主,磷酸铝盐表现为 Berlinite 相和低温方石英型 AlPO_4 相。在 Cr/P 比的整个变化范围内 Berlinite 相



(a) 断裂韧性试样载荷-位移曲线



(b) 弯曲试样失效后的宏观照片

图 8 不同 P/Al 比纤维增强磷酸盐复合材料的失效方式

Fig.8 Failure modes of fiber-reinforced phosphate composites with different P/Al ratios

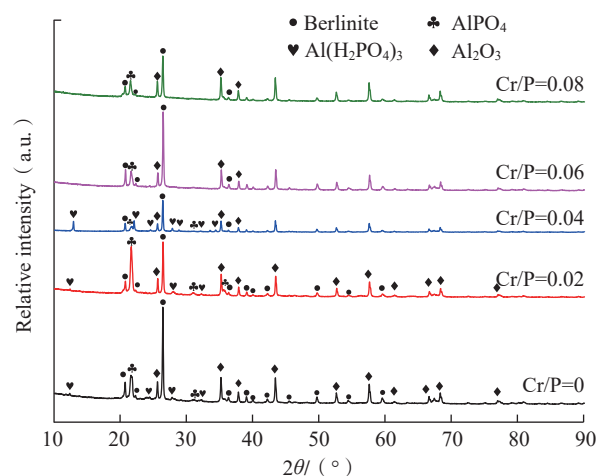


图 9 不同 Cr/P 比磷酸盐基体固化后的 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of cured phosphate matrix with different Cr/P ratios

的衍射峰都是最强的,说明 Berlinite 相在基体中的含量较多,当 $Cr/P < 0.06$ 时,基体中还含有 $Al(H_2PO_4)_3$ 相,并且含量随着 Cr/P 比的增加而增加,但当 $Cr/P = 0.06$ 时, $Al(H_2PO_4)_3$ 相消失,说明 Cr^{3+} 会参与磷酸盐固化过程,影响反应过程从而影响基体物相组成。同样的,不同 Cr/P 比的基体固化后结晶度高,未表现出非晶相,说明 Cr/P 比不同的基体经 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 固化后可得到完整的陶瓷相。

图 10、11 为不同 Cr/P 比磷酸盐基体及石英纤维增强磷酸盐复合材料固化后的显微形貌。由图 10 可以看出,固化的基体较为连续致密,无微裂纹,但基体中存在固化过程水分蒸发形成的气孔。值得注意的是,随着 Cr 添加量的增加基体形貌由凹凸不平的颗粒状形貌逐渐向相对平整光滑的平面状形貌过渡,有利于基体与纤维的复合,说明基体溶液中 Cr^{3+} 的加入,在一定程度上改变了基体浆料的固化特性。由图 11 可以看出, Cr/P 比为 $0.02 \sim 0.06$ 时基体对纤维的粘接性更高,纤维间结合更紧密,基体对石英纤维的浸润性较好,在压力作用下能够形成紧密堆积,有利于提高磷酸盐基体的内聚强度和形成良好的界面结合强度。

图 12 为不同 Cr/P 比磷酸盐聚合物复合材料的力学性能。图 12 (a) 和 (b) 分别为不同 Cr/P 比复合材

料的拉伸强度和拉伸模量,可以看出,随着 Cr 加入量的增加,复合材料拉伸性能呈现先增加后减小的趋势。不添加 Cr 制备的复合材料的拉伸强度和拉伸模量分别为 83.9 MPa 和 17.4 GPa ,与添加 Cr 的复合材料差距明显,与 $Cr/P = 0.04$ 相比,强度下降约 22.7% ,模量下降约 25.6% 。以上结果表明, Cr 的加入能够显著提高磷酸盐聚合物复合材料的机械性能,其作用机理推测是 Cr^{3+} 能够提高磷酸铝溶液的稳定性,改善基体溶液的浸润性,同时使固化后替代 Al 的占位进入磷酸铝网络结构中改善基体键合强度与固化特性,从而提高复合材料的力学性能。值得一提的是,当 $Cr/P = 0.04$ 时,复合材料的拉伸强度和拉伸模量达到最大值,分别为 108.6 MPa 和 23.4 GPa 。

图 12 (c) 为不同 Cr/P 比复合材料弯曲强度,可以看出复合材料的弯曲强度变化趋势与拉伸强度基本一致,同样在 $Cr/P = 0.04$ 时达到最大的弯曲强度,为 135.3 MPa ,相比于未添加 Cr 的复合材料的弯曲强度增加 56.6% 。图 12 (d) 和 (e) 分别为不同 Cr/P 比复合材料断裂韧性和断裂功,随着 Cr/P 比的增大,复合材料的断裂韧性和断裂功也呈现先增大后减小的趋势,同样在 $Cr/P = 0.04$ 时,复合材料韧性最好,断裂韧性 K_{IC} 为 $6.6\text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,断裂功为 3393 J/m^2 ,其他添加 Cr 的复合材

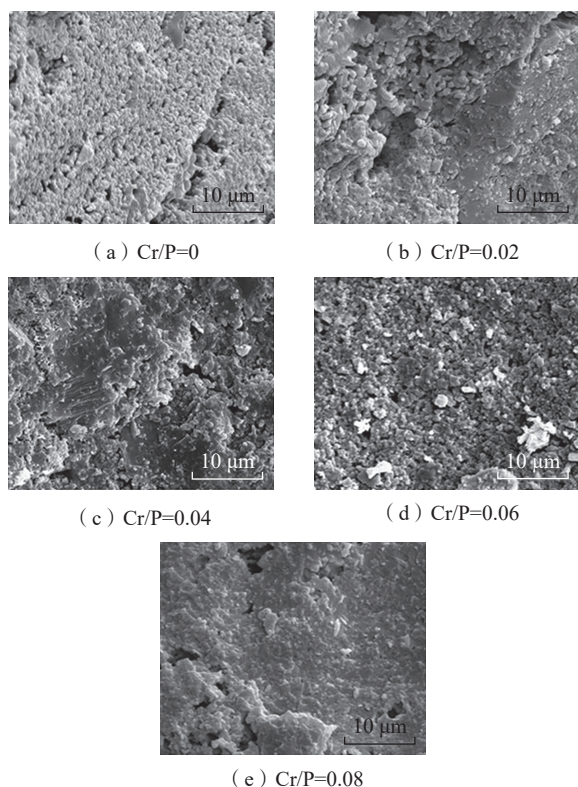


图 10 不同 Cr/P 比磷酸盐基体固化后的显微形貌

Fig.10 Microscopic morphology of cured phosphate matrix with different Cr/P ratios

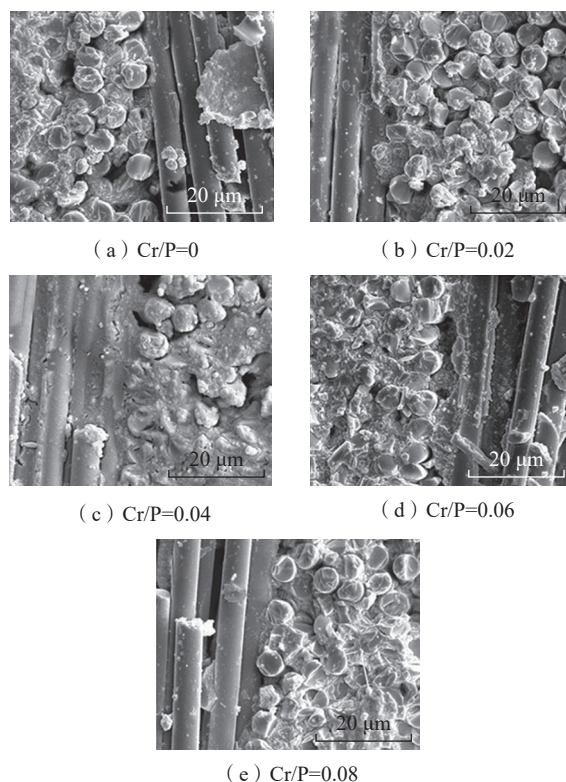


图 11 不同 Cr/P 比石英纤维增强磷酸盐聚合物的显微形貌

Fig.11 Microscopic morphology of quartz fiber-reinforced phosphate composites with different Cr/P ratios

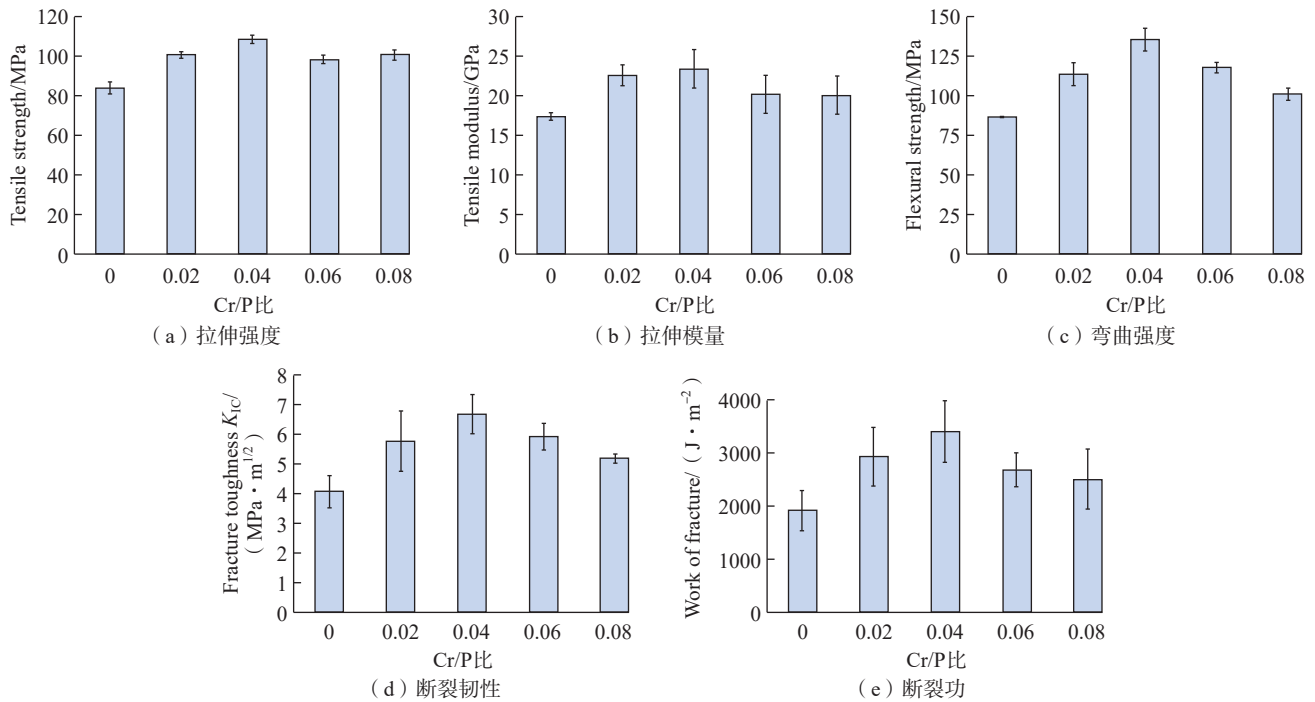


图 12 不同 Cr/P 比纤维增强磷酸盐复合材料的力学性能
 Fig.12 Mechanical properties of fiber-reinforced phosphate composites with different Cr/P ratios

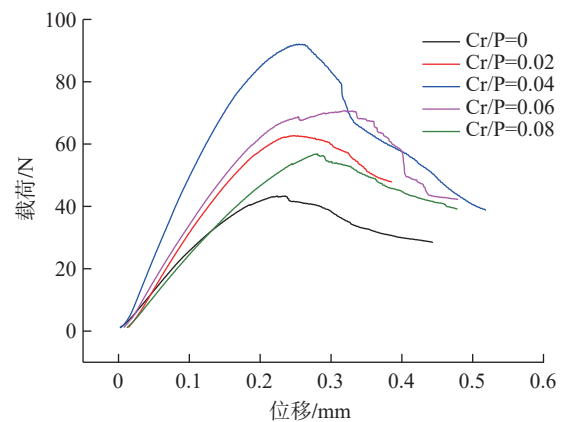
料的断裂韧性 K_{IC} 都在 $5.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上,断裂功也在 2500 J/m^2 以上。

综上,在制备过程中少量引入 Cr^{3+} 能够显著提高复合材料的强度与韧性,且在 $\text{Cr/P}=0.04$ 时,复合材料的强度与韧性均达到最大,综合力学性能较好。

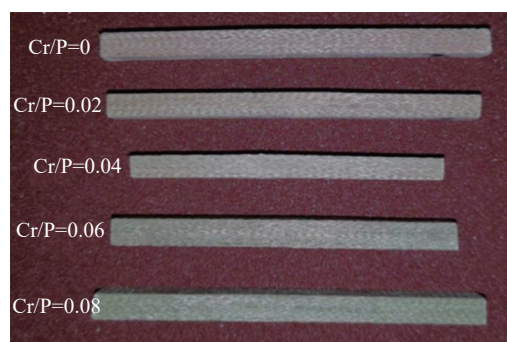
图 13 为不同 Cr/P 比纤维增强磷酸盐复合材料的失效方式。图 13 (a) 为不同 Cr/P 比复合材料带缺口试样弯曲载荷-位移曲线,可以看出试样的失效方式均表现为韧性断裂特征。而从弯曲试样断裂的宏观照片图 13 (b) 中可以看出,试样均无明显断口,侧面也看不到明显的裂纹,也未观察到分层现象,说明复合材料在达到能够承受最大载荷后,仍然具有一定承载能力,能够承受较大的变形,材料具有较高的可靠性。

2.3 P/Al 摩尔比、Cr/P 摩尔比对复合材料介电性能的影响

图 14 为不同 P/Al 比复合材料的介电常数和介电损耗随频率变化曲线。从图 14 (a) 可以看出,不同 P/Al 比复合材料的介电常数在 $3.4 \sim 3.8$ 之间,并且在 $7 \sim 18 \text{ GHz}$ 频率范围内,介电常数稳定,随频率的增加介电常数略有下降。P/Al=4.1 时,介电常数较高,在 3.8 左右;P/Al=3.5 时,介电常数最低,在 3.4 左右。由图 14 (b) 可以看出,在 $7 \sim 18 \text{ GHz}$ 频率范围内,不同 P/Al 比复合材料的介电损耗随频率的增加而先增大后减小,其中,在低频范围内,损耗波动较小,在高频范

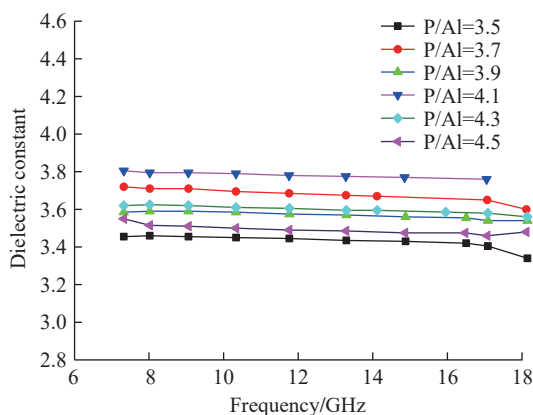


(a) 断裂韧性试样载荷-位移曲线

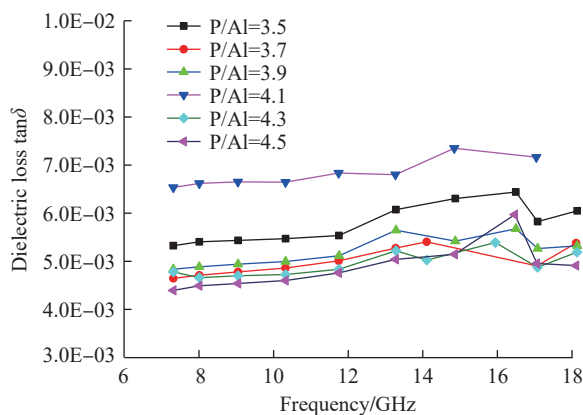


(b) 弯曲试样失效后的宏观照片

图 13 不同 Cr/P 比纤维增强磷酸盐复合材料的失效方式
 Fig.13 Failure modes of fiber-reinforced phosphate composites with different Cr/P ratios



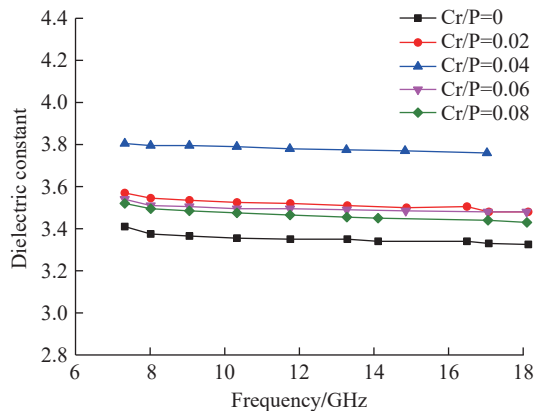
(a) 介电常数



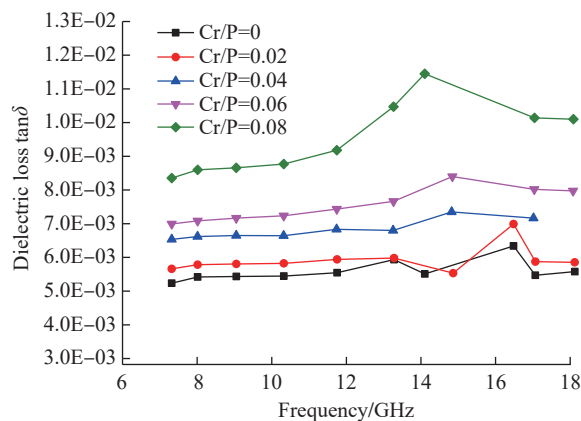
(b) 介电损耗

图 14 不同 P/Al 比复合材料的介电常数和介电损耗随频率变化曲线
Fig.14 Variation of dielectric constant and dielectric loss with frequency for different P/Al ratio composites

围内,损耗波动较大。P/Al=4.1 时,介电损耗较高,在 $6.54 \times 10^{-3} \sim 7.35 \times 10^{-3}$ 范围内波动; P/Al=3.5 时次之,损耗在 $5.33 \times 10^{-3} \sim 6.44 \times 10^{-3}$ 范围内波动;其他 P/Al 比复合材料的介电损耗基本在 $4.40 \times 10^{-3} \sim 5.68 \times 10^{-3}$ 范围内波动。总体来说,复合材料的介电常数要比对应的基体和增强体的本征介电常数小,这是因为复合材料制备过程未经过烧结致密,其中的孔隙结构会降低复合材料的介电常数。而当 P/Al=3.5 时介电常数 ϵ_r 为最低值,主要是由于材料主相为方石英相磷酸铝,方石英相磷酸铝 ($\epsilon_r=5.1$, $\tan\delta=0.005$, $\tan\delta$ 为损耗角正切值) 较 Berlinite 相 ($\epsilon_r=6.6$, $\tan\delta=0.0229$) 拥有较好介电性能。而 P/Al=4.1 时复合材料的介电常数和介电损耗较高,可能与复合材料中的 Al (H_2PO_4)₃ 相存在有关,一方面由于体系中羟基的存在会导致介电性能变差;另一方面较强的粘结性能会减少材料微观孔隙,使得介电常数与损耗增加。对于天线罩用高温透波材料,要求其介电常数和介电损耗应该分别在 1~4 和 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 范围内,因此,制备复合材料所用到的材料均可满足介电要求,具有良好的介电性能。



(a) 介电常数



(b) 介电损耗

图 15 不同 Cr/P 比复合材料介电常数和介电损耗随频率变化曲线
Fig.15 Variation of dielectric constant and dielectric loss with frequency for different Cr/P ratio composites

图 15 为不同 Cr/P 比复合材料的介电常数和介电损耗随频率变化曲线。由 15 (a) 可知,在 7~18 GHz 频率范围内,不同 Cr/P 比复合材料的介电常数稳定,随频率的增加介电常数略有下降。当 Cr/P=0 时,复合材料介电常数最低,在 3.3~3.4 之间; Cr/P=0.04 时,复合材料介电常数最高,在 3.7~3.8 之间;其他 Cr/P 比复合材料的介电常数基本稳定在 3.5~3.6 之间,但总体介电常数满足透波材料要求。但由图 15 (b) 可以看出,在 7~18 GHz 频率范围内,复合材料的介电损耗受 Cr 含量影响较为明显,随着 Cr/P 比的增大,复合材料的介电损耗不断增大,推测这主要是由于 Cr 的掺入,使磷酸盐材料的结构中成分发生变化从而影响材料极化强度进而影响材料介电性能。并且不同 Cr/P 比复合材料在低频范围内损耗波动较小,在高频范围内损耗波动较大。值得一提的是,当 Cr/P=0.08 时,介电损耗较高,在 $8.36 \times 10^{-3} \sim 1.15 \times 10^{-2}$ 范围内波动,已不满足材料应用要求。

综上,复合材料介电性能受 Cr/P 比影响较大,Cr 含量的增多会增大复合材料的介电常数和介电损耗,过多的引入 Cr^{3+} 甚至会使复合材料的介电损耗高于

1.0×10^{-2} , 显著影响材料透波性能。

3 结论

(1) 磷酸盐基体的主要物相组成为 Berlinite 相、低温方石英型 AlPO_4 及未反应的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, 当 $\text{P}/\text{Al}=4.1$ 时基体中还含有 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 相, 这对提升磷酸盐粘结性能进而提高复合材料力学性能有积极的作用。 Cr^{3+} 参与到了溶液反应和固化反应中, 起到了调节溶液和基体性质的作用。整体基体的显微形貌由连续 AlPO_4 相包覆粘接 Al_2O_3 颗粒组成, 随着 P/Al 比和 Cr/P 比的提高, 基体表现为颗粒状像光滑平面状形貌变化趋势, 制备的复合材料显微形貌均致密均匀。

(2) 不同 P/Al 比和 Cr/P 比对复合材料力学性能有很大影响, P/Al 比的提高会增加 Berlinite 相的含量, 提高 Al_2O_3 颗粒之间的键合强度, 进而提高复合材料机械性能, 但过高的 P/Al 则会使基体对纤维腐蚀损伤, 对复合材料性能造成负面影响。而 Cr^{3+} 的引入能够改变材料网络结构中键合状态, 提高复合材料的强度与韧性, 当 $\text{P}/\text{Al}=4.1$ 、 $\text{Cr}/\text{P}=0.04$ 时, 复合材料力学性能最佳, 拉伸强度为 108.6 MPa, 拉伸模量为 23.4 GPa, 弯曲强度为 135.3 MPa, 断裂韧性 K_{IC} 为 $6.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 断裂功为 3393 J/m^2 。

(3) 不同 P/Al 比复合材料的介电常数在 3.4~3.8 之间, 介电损耗在 4.40×10^{-3} ~ 7.35×10^{-3} 之间, 能够满足透波材料应用需求。但复合材料介电性能对 Cr^{3+} 更为敏感, Cr^{3+} 的增加会增大复合材料介电损耗影响其透波性能。

参考文献

[1] VIPPOLA M, KERÄNEN J, ZOU X D, et al. Structural characterization of aluminum phosphate binder[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 83(7): 1834-1836.

[2] 蔡德龙, 陈斐, 何凤梅, 等. 高温透波陶瓷材料研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2019, 40(1): 4-120.

CAI Delong, CHEN Fei, HE Fengmei, et al. Recent progress and prospect on high-temperature wave-transparent ceramic materials[J]. Advanced Ceramics, 2019, 40(1): 4-120.

[3] 王锋, 王继辉, 肖永栋. 磷酸铝系透波复合材料的力学性能与介电性能研究[J]. 宇航材料工艺, 2006, 36(6): 26-28.

WANG Feng, WANG Jihui, XIAO Yongdong. The mechanical and dielectrical properties of aluminum phosphate matrix composite[J]. Aerospace Materials & Technology, 2006, 36(6): 26-28.

[4] SUZDAL'TSEV E I, KHARITONOV D V, ANASHKINA A A. Analysis of existing radioparent refractory materials, composites and technology for creating high-speed rocket radomes. Part 2. Comparative analysis of the main properties of materials used for creating rocket radomes[J]. Refractories and Industrial Ceramics, 2011, 51(5): 349-357.

[5] DENG S F, WANG C F, ZHOU Y, et al. Preparation and characterization of fiber-reinforced aluminum phosphate/silica composites

with interpenetrating phase structures[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2011, 8(2): 360-365.

[6] 王加涛. 2D- C_f 增强磷酸盐聚合物复合材料的界面改性与力学性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.

WANG Jiatao. Interface modification and mechanical properties of 2D- C_f reinforced phosphate polymer composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.

[7] 焦春荣, 刘晓丽. 纤维织物增强磷酸盐透波复合材料研究[J]. 复合材料科学与工程, 2021(1): 92-96.

JIAO Chunrong, LIU Xiaoli. Study on fiber reinforced phosphate matrix wave-transmitting composites[J]. Composites Science and Engineering, 2021(1): 92-96.

[8] 罗进文, 麻平, 郭卫红, 等. 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[J]. 玻璃钢/复合材料, 2004(2): 45-48.

LUO Jinwen, MA Ping, GUO Weihong, et al. Study of metal phosphate matrix and fiber reinforced composites: Effects of P/M molar ratio of phosphate matrix on process and properties of composites[J]. FRP/CM, 2004(2): 45-48.

[9] 王超, 刘文彬, 刘济江, 等. 磷酸盐基耐高温胶黏剂的研制[J]. 化学与粘合, 2007, 29(2): 90-91, 130.

WANG Chao, LIU Wenbin, LIU Jijiang, et al. Study on heat-resistant phosphate adhesive[J]. Chemistry and Adhesion, 2007, 29(2): 90-91, 130.

[10] ZHURAVLEVA P L, KITAEVA N S, SHIRYAKINA Y M, et al. Study of thermal transformations of aluminum phosphate binder and composites on its basis with various fillers[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2016, 89(3): 367-373.

[11] 杨小波, 孙志强, 苗镇江, 等. 镁铝尖晶石对磷酸二氢铝固化作用研究[J]. 功能材料, 2019, 50(5): 5185-5189.

YANG Xiaobo, SUN Zhiqiang, MIAO Zhenjiang, et al. Curing effect of MgAl_2O_4 spinel to aluminum dihydrogen phosphate[J]. Journal of Functional Materials, 2019, 50(5): 5185-5189.

[12] CHEN C, FENG B, HU S J, et al. Control of aluminum phosphate coating on mullite fibers by surface modification with polyethylenimine[J]. Ceramics International, 2018, 44(1): 216-224.

[13] PRADO-HERRERO P, GARCIA-GUINEA J, CRESPO-FEO E, et al. Temperature-induced transformation of metavariscite to berlinite[J]. Phase Transitions, 2010, 83(6): 440-449.

[14] LIU Y X, BIAN D, ZHAO Y W, et al. Influence of curing temperature on corrosion protection property of chemically bonded phosphate ceramic coatings with nano-titanium dioxide reinforcement[J]. Ceramics International, 2019, 45(2): 1595-1604.

[15] HAN H J, KIM D P. Studies on curing chemistry of aluminum-chromium-phosphates as low temperature curable binders[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2003, 26(1): 223-228.

通讯作者: 李进, 高级工程师, 研究方向为直升机总体设计、直升机结构设计、材料应用。

(责编 晓月)