

磷酸铬铝基低红外发射率涂料的制备和表征

黄家建¹, 霍冀川², 肖鹏¹, 罗娟¹, 任晓培¹

(1. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621000; 2. 西南科技大学 分析测试中心, 四川 绵阳 621000)

摘要: 以铝粉为填料, 磷酸铬铝为粘结剂制得铝-磷酸铬铝基低红外发射率涂料。系统研究了不同铝粉含量、涂料厚度及温度对涂料红外发射率的影响。并采用 DSC-TG、XRD、IR 等分析手段, 对涂料的结构和性能进行表征。结果表明: 涂料的红外发射率随铝粉含量的增加而降低, 铝粉最佳加入量为 30wt%, 相应的红外发射率为 0.68。铝-磷酸铬铝有良好的耐高温性和热稳定性, 在低于 1000℃ 时磷酸铬铝基体主要为无定形态, 在 1200℃ 的主要晶型为 AlPO_4 和 Al_2O_3 及微量的 Al , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 和 $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ 。

关键词: 铝粉; 磷酸铬铝; 低红外发射率; 涂料

中图分类号: TQ433.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-8891(2018)05-0501-05

Preparation and Characterization of a Low Infrared Emissivity Coating Based on Aluminum-Chrome Phosphates

HUANG Jiajian¹, HUO Jichuan², XIAO Peng¹, LUO Juan¹, REN Xiaopei¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, China;

2. Analytical and Testing Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, China)

Abstract: A low infrared emissivity coating of aluminum-aluminum-chrome phosphates matrix was prepared by using aluminum powder as a filler and aluminum-chrome phosphates as a binder. The influence of different Al powder content, coating thickness, and temperatures on infrared emissivity of the coating were systematically investigated. The structures and properties of the coating were characterized by DSC-TG, XRD, IR and other analytical methods. The results indicate that the emissivity of the coating decreases with an increase in the content of the aluminum powder, the optimal amount of aluminum powder is 30wt%, and the corresponding infrared emissivity is 0.68. Aluminum-aluminum-chrome phosphates has good high temperature resistance and thermal stability. The aluminum-chrome phosphates matrix is mainly amorphous below 1000℃ and the main crystal forms are AlPO_4 , Al_2O_3 and trace amounts of Al , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ and $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ at 1200℃.

Key words: Al powder, aluminum -chrome phosphates, infrared emissivity, the coating

0 引言

红外隐身技术是伴随红外探测技术而兴起的一项新兴技术。通过改进材料的结构设计并且应用红外物理原理, 使得红外辐射能量衰减或被吸收, 目标可探测性减小。红外隐身技术利用低发射率涂料、红外屏蔽、热抑制等措施, 降低了目标的红外辐射强度与特性, 实现军事目标的低可探测性^[1-2]。通过降低红外辐射强度、改变红外辐射波段、调节红外辐射的传输过程 3 个方面来实现红外隐身技术, 低红外发射率涂料的研究是研究热红外隐身涂料的关键和难点^[3-5]。

无机功能材料, 因为它们具有很低的红外发射率, 并且在工程应用中性能表现也非常好, 已然成为了诸多研究者研究和探索的焦点。磷酸盐粘接剂是一种使用方便、粘接强度高, 耐高温, 结构简单的无机结构粘接剂。由于其具有诸多优良性质, 磷酸盐粘接剂被广泛用于粘结玻璃、粘结陶瓷等, 并且在某些恶劣条件下也被广泛应用^[6-8]。正因为如此, 磷酸盐粘接剂使用的大大增加, 为了满足需求, 必须大力开发和研制经济型的, 绿色环保型的, 多种功能优势型的磷酸盐粘接剂; 将金属粉末填料加入到磷酸盐材料体系中, 使其红外发射率降低, 然后以涂料的形式应用于

收稿日期: 2017-07-20; 修订日期: 2018-01-12.

作者简介: 黄家建 (1990-), 男, 硕士研究生, 主要从事低红外发射率涂料的研究。E-mail: 793837452@qq.com.

通信作者: 霍冀川 (1962-), 男, 硕士, 教授, 主要从事无机功能材料的制备研究。E-mail: huojichuan@swust.edu.cn.

各种军事目标,如航天器、雷达、导弹、空间站、装配等领域,在国防、军事、新材料研究方面有广阔的前景。本文选用磷酸铬铝(ACP)作为基体以及粘合剂,金属铝粉为填料,制备出 Al-磷酸铬铝基低红外发射率涂料,研究不同条件对其对红外发射率的影响。并采用热分析(DSC-TG)、X射线衍射分析(XRD)、红外光谱分析(IR)等分析手段,对涂料的结构和性能进行表征。

1 实验部分

1.1 实验原料

磷酸(AR)、氢氧化铝(AR)、甲醇(AR)、氧化铬(AR)、铝粉(AR)均由成都市科龙化工试剂厂生产。

1.2 样品的制备

用 H_3PO_4 、 CrO_3 、 $Al(OH)_3$ 和 CH_3OH 为反应原料制备磷酸铬铝粘结剂。然后把 Al 粉按照一定的质量比加到磷酸铬铝中,制备出 Al-磷酸铬铝低红外发射率涂料。再将其放置于电热鼓风干燥箱中烘干待用,并根据测试需要分别在 $300^\circ C$ 、 $500^\circ C$ 、 $700^\circ C$ 、 $800^\circ C$ 、 $1000^\circ C$ 、 $1200^\circ C$ 下进行煅烧。

1.3 测试与表征

红外发射率测定:对实验样品用压片法处理,制成圆薄片后用红外发射率仪(Tss-5X型)测试其红外发射率;热分析:用同步热分析仪(美国TA仪器SDTQ600型)测试样品热变化情况;物相分析:用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet-5700型)和X射线衍射仪(X'Pert PRO型)分析 Al-磷酸铬铝基低红外发射率涂料在不同煅烧温度下的相成分。

2 结果与讨论

2.1 红外发射率的研究

2.1.1 铝粉含量对 Al-磷酸铬铝红外发射率的影响

按照占磷酸铬铝基体质量的 1%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%和 50% 的比例,向磷酸铬铝中加入 Al 粉,制得不同含量的 Al-磷酸铬铝基低红外发射率涂料^[9-12],固化后磨成粉末,测试其红外发射率。测试结果如图 1。由图 1 可知,随着金属掺杂含量的增加,材料的红外发射率逐步降低。这是因为根据基尔霍夫定律:

$$\alpha + \rho + \tau = 1$$

式中: α 是吸收率; ρ 是反射率; τ 是透射率。在热平衡下,物体的吸收率等于它的发射率($\alpha = \varepsilon$),对于不透明物体, $\tau = 0$,从而, $\varepsilon = 1 - \rho$ 。铝粉具有较高的反射率,随着铝粉含量的增加,增强了系统的反射率。

因此材料的红外发射率随着铝粉含量的增加而降低。但是不能通过无限增加铝粉的含量来降低材料的红外发射,这是因为当铝粉含量大于 30%时,铝粉相对过量,导致材料固化过快而且黏度过大不利于涂覆。另外,铝粉含量小于 30%时,涂料的红外发射率下降较明显,当铝粉含量超过 30%以后涂料的红外发射率下降较缓慢,从而确定铝粉的最佳加入量为 30%,相应的红外发射率为 0.68。

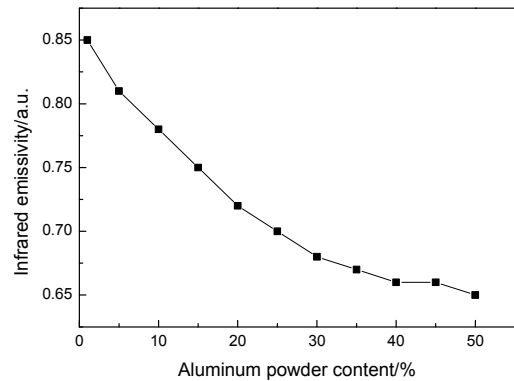


图1 铝粉含量对 Al-磷酸铬铝红外发射率的影响
Fig.1 Effect of aluminum powder content on infrared emissivity of Al-ACP

2.1.2 厚度对 Al-磷酸铬铝红外发射率的影响

取最佳 Al 含量的 Al-磷酸铬铝基低红外发射率涂料,固化后将样品磨成粉末,分别取 0.1 g、0.2 g、0.3 g、0.4 g、0.6 g、0.8 g、1.0 g、1.2 g 样品制成薄片,测定其红外发射率,结果如图 2 所示。随着样品质量的增加,制得的待测样品厚度增加,其红外发射率明显升高最后趋于不变。这是因为材料质量较小时,材料厚度相应也很小,此时其红外发射率与载体的红外发射率息息相关^[13]。本实验选用薄铁片作为载体,其红外发射率只有 0.34,当样品质量为 0.1 g 时,材料的红外发射率仅为 0.58,所以当材料厚度较小时其红

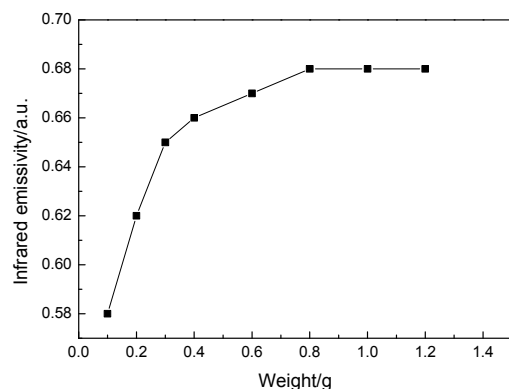


图2 厚度对 Al-磷酸铬铝红外发射率的影响
Fig.2 Effect of thickness on infrared emissivity of Al-ACP

外发射率也较小;当材料的厚度增加时,其受载体的影响越来越小,材料的红外发射率也随着材料的厚度增加而变大;当样品质量大于 0.8 g 时,材料的红外发射率为 0.68,其不再变化,这是因为材料增加到一定厚度其红外发射便不再受载体的影响所以其红外发射率不再变化。因此,在制备热红外隐身涂料时,在保证其性能的情况下,其厚度不宜太厚。

2.1.3 温度对 Al-磷酸铬铝发射率的影响

将最佳 Al 含量的 Al-磷酸铬铝基低红外发射率涂料,在 100℃ 下于鼓风干燥箱中干燥 3 h 后取出若干样品放入高温炉中煅烧,测定材料在不同温度煅烧后的红外发射率,如图 3 所示,随着温度的升高,材料的红外发射率呈现出先不变后缓慢下降的趋势,结合 XRD 分析可知,在 800℃ 以下,磷酸铬铝基体主要处于非晶态,结晶相主要是单质铝且没有明显变化,所以材料的红外发射率不变,当温度上升到 800℃ 时,部分铝被氧化成氧化铝,由于金属铝的红外发射率低于氧化铝的红外发射率,此时材料的红外发射率应该升高,而实验结果表明材料的红外发射率并没有发生变化,可能是因为材料结晶数量的增多和结晶随着温度的升高而完善,使材料的导电性能提高,降低了材料的红外发射率^[14],与前者效果相抵,所以材料的红外发射率不变。当温度大于 800℃ 时,随着温度的升高,单质铝没有明显被进一步氧化而材料的结晶进一步完善,因此材料的红外发射率有一定程度上降低。另外,由图 3 可以发现在不同煅烧温度下测得的材料红外发射率变化不大,说明此涂料的热稳定性和耐高温性良好。

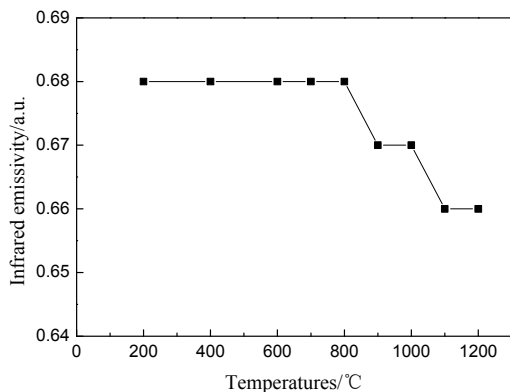


图 3 不同温度下 Al-磷酸铬铝红外发射率的变化

Fig. 3 Changes of infrared emissivity of Al-ACP at different temperatures

2.2 Al-磷酸铬铝的热分析

取最佳 Al 含量的 Al-磷酸铬铝基低红外发射率涂料,在 100℃ 下于鼓风干燥箱中干燥 3 h 后进行 TG-DSC 测试^[15],测试结果如图 4。

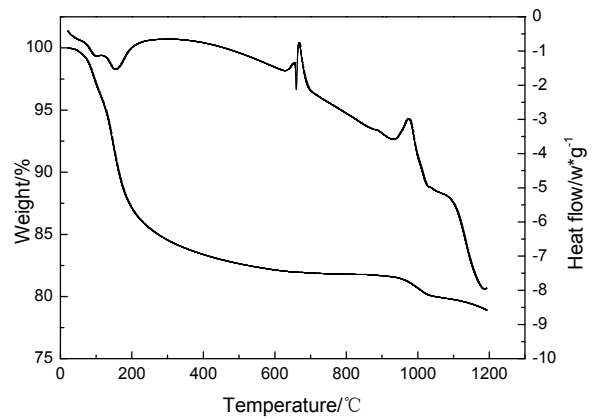
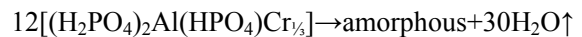


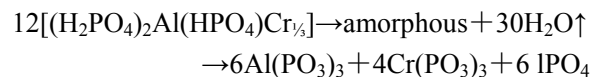
图 4 Al-磷酸铬铝热分析图谱

Fig.4 Thermal analysis curves of Al-ACP

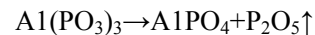
由 DSC 曲线可知,样品在升温过程中主要出现了 4 个吸热峰:第一个吸热峰在 160℃ 左右,该峰是 Al-磷酸铬铝交联固化反应而引起的分子链缩合脱水造成的,该缩合反应所脱去的水以水蒸气的方式排出,因此对应的失重较大,其缩合反应方程式可能如下:



第二个吸热峰发生在 660℃ 左右,该峰是由于铝粉的熔融吸热引起的,其对应的热重曲线没有明显变化;第三个吸热峰在 950℃ 左右,由高温煅烧的 XRD 图谱可知,该峰是 Al-磷酸铬铝无定形态转化为 Al(PO₃)₃ 和 Cr(PO₃)₃ 结晶相,其可能方程式如下:



并且部分 Al(PO₃)₃ 分解成 AlPO₄ 和 P₂O₅ 气体,由于 P₂O₅ 气体的挥发导致 TG 曲线上有明显的失重,其方程式如下:



第四个吸热峰在 1050℃ 左右,主要来自于 Al(PO₃)₃ 的分解,对应的 TG 曲线上有一定的失重,此结果由相应的 XRD 分析可以证实。综上所述,铝-磷酸铬铝基低红外发射率涂料的固化温度在 160℃ 左右。

2.3 XRD 图谱分析

为了研究微观组成对 Al-磷酸铬铝的红外发射率的影响,对物质进行了 XRD 测试。取最佳 Al 含量的 Al-磷酸铬铝基低红外发射率涂料在不同温度下煅烧处理后,进行 XRD 测试。测试结果如图 5。

在 800℃ 以下,主要为 Al-磷酸铬铝的无定形态和 Al 以及少量 Al(PO₃)₃ 和 AlPO₄。当温度升到 800℃ 时,Al 的衍射峰减弱,出现大量的 Al₂O₃ 衍射峰,即部分单质铝被氧化,转化为 Al₂O₃;当温度升高到 1000℃,

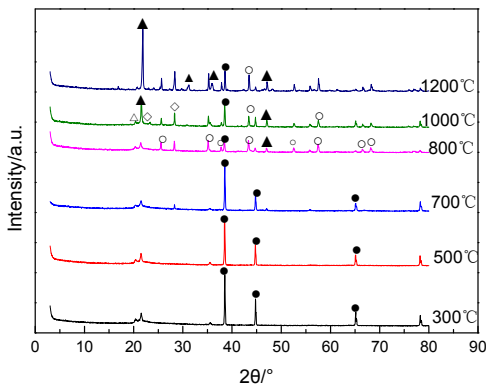


图5 Al-磷酸铬铝不同温度下的 XRD 图谱

Fig.5 XRD map of Al-ACP at different temperatures

注: ●Al, ▲AlPO₄, △Al(PO₃)₃, ◇Cr(PO₃)₃, ○Al₂O₃

Note: ●Al, ▲AlPO₄, △Al(PO₃)₃, ◇Cr(PO₃)₃, ○Al₂O₃

结合图4热分析可知, Al-磷酸铬铝由非晶态逐渐向晶态转变, 有 Al(PO₃)₃ 和 Cr(PO₃)₃ 析出, 部分 Al(PO₃)₃ 转化为 AlPO₄, 产物有微小的变化; 当温度升高到 1200°C, AlPO₄ 衍射峰显著增强, 有大量 AlPO₄ 和少量的 Al₂O₃ 析出。即材料在 800°C 的晶型主要为单质 Al₂O₃ 和 Al 以及少量的 AlPO₄, Al(PO₃)₃ 和 Cr(PO₃)₃; 而在 1200°C 时主要存在的晶型为 AlPO₄ 和 Al₂O₃ 及少量的 Al, Al(PO₃)₃ 和 Cr(PO₃)₃。与图3不同温度对 Al-磷酸铬铝红外发射率的影响相吻合。

2.4 IR 分析

将最佳 Al 含量的 Al-磷酸铬铝基低红外发射率涂料在不同温度下煅烧, 测得的 IR 如图6。由图6可知, 在 1135 cm⁻¹、960 cm⁻¹、750 cm⁻¹、1125 cm⁻¹ 和 727 cm⁻¹ 附近有特征吸收峰。在 1135 cm⁻¹ 吸收峰为 PO₂(O=P-O-Al/Cr) 非对称伸缩振动; 在 960 cm⁻¹ 和 750 cm⁻¹ 吸收峰为线性 P-O-P 链的非对称伸缩振动; 在 1125 cm⁻¹ 处吸收峰对应 PO₃⁻ 伸缩振动; 在 727 cm⁻¹ 吸收峰对应 P-O-P 环状链非对称伸缩振动。这表明经过 1000°C 热处理以后, 线性 P-O-P 和 PO₂(O=P-O-Al/Cr) 链已经开始转变为 PO₃⁻ 环状结构, 这与 Al-磷酸铬铝 XRD 分析结果相吻合。

3 结论

1) Al-磷酸铬铝基低红外发射率涂料的红外发射率随铝粉含量的增加而降低, 其最佳加入量为 30wt%, 相应的红外发射率为 0.68; 其红外发射率随样品厚度的增加而增加, 最后趋于稳定; 其红外发射率随着温度的升高呈现出先不变后缓慢下降的趋势。

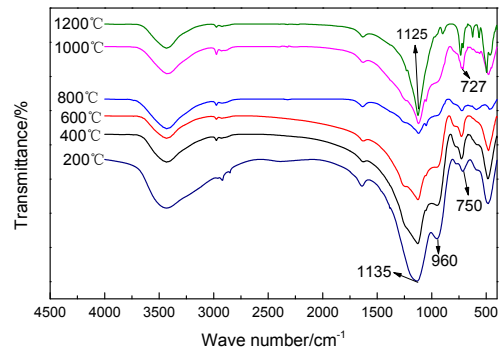


图6 铝-磷酸铬铝不同温度下的 IR 图谱

Fig.6 IR spectra of Al-ACP at different temperatures

2) Al-磷酸铬铝基低红外发射率涂料具有良好的耐高温性和热稳定性, 在低于 1000°C 时磷酸铬铝基体主要为无定形态, 在 800°C 的晶型主要为单质 Al₂O₃ 和 Al, 而在 1200°C 的主要晶型为 AlPO₄ 和 Al₂O₃ 及少量的 Al, Al(PO₃)₃ 和 Cr(PO₃)₃。

参考文献:

- [1] 刘永峙, 韩爱军, 李校远. 红外隐身材料的研究现状与发展方向[J]. 材料导报, 2004, 18(2): 216-218.
LIU Yongzhi, HAN Aijun, LI Xiaoyua. The present research and developing trend of IR stealthy materials[J]. *Materials Review*, 2004, 18(2): 216-218.
- [2] WU S W, WANG Z H, HU C X. Infrared intelligent gradient stealthy coating[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2010, 39(6): 999-1002.
- [3] 杜永, 邢宏龙. 热红外隐身涂料的研究进展[J]. 矿业科学技术, 2007, 35(1): 51-55.
DU Yong, XING Honglong. The research progress of thermal infrared stealthy coatings[J]. *Mining Science and Technology*, 2007, 35(1): 51-55.
- [4] 朱永安, 姚兰芳, 汪国庆, 等. 红外隐身涂料的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(7): 319-323.
ZHU Yongan, YAO Lanfang, WANG Guoqing, et al. The research progress of infrared stealth coatings[J]. *Materials Review*, 2006, 20(7): 319-323.
- [5] 张凯, 马艳, 范敬辉, 等. 低发射率红外隐身涂料研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6(1): 22-23.
ZHANG Kai, MA Yan, FAN Jinghui, et al. The research progress of low infrared emissivity of coatings[J]. *Chemical Propellants and Polymeric Materials*, 2008, 6(1): 22-23.
- [6] 王政园, 徐明霞, 梁辉, 等. 磷酸铬铝粘接剂固化机理的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(1): 565-568.
WANG Zhengyue, XU Mingxia, LIANG Hui, et al. The study on curing mechanism of chrome aluminum phosphates adhesive[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(1): 565-568.

- [7] 李良锋, 吕福特, 马雪, 等. 固化剂对磷酸盐粘结剂固化行为的影响研究[J]. *人工晶体学报*, 2014, **43**(5): 1311-1316.
LI Liangfeng, LV Fute, MA Xue, et al. Study on effects of curing agents on curing behavior of phosphate binder[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2014, **43**(5): 1311-1316.
- [8] 魏美玲, 赵小玻. 无机粘结剂研究进展[J]. *现代技术陶瓷*, 2007(1): 28-31.
WEI Meiling, ZHAO Xiaobo. Research progress of inorganic binder[J]. *Advanced Ceramics*, 2007, (1): 28-31.
- [9] 王庭慰, 程从亮, 张其土. 8~14 μm 波长低红外发射率涂料的研究[J]. *光学技术*, 2005, **31**(4): 598-600.
WANG Tingwei, CHENG Congliang, ZHANG Qitu. Study on low infrared emissivity of coating in 8-14 μm [J]. *Optical Technology*, 2005, **31**(4): 598-600.
- [10] YU H J, XU G Y, SHEN X M, et al. Low infrared emissivity of polyurethane/Cu composite coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2009, **255**(12): 6077-6081.
- [11] YU H J, XU G Y, SHEN X M, et al. Effects of size, shape and float age of Cu particles on the low infrared emissivity coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, **66**(2): 161-166.
- [12] HU C, XU G Y, SHEN X M, et al. The epoxy-siloxane/Al composite coatings with low infrared emissivity for high temperature applications[J]. *Applied Surface Science*, 2010, **256**(11): 3459-3463.
- [13] 程从亮. 8~14 μm 低发射率红外隐身涂料研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2005.
CHENG Congliang. Research of low emissivity infrared stealth coatings on 8-14 μm [D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2005.
- [14] 瞿诗瑜. 低发射率 ZnO 红外隐身材料的理论与实验研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2012.
QU Shiyu. Theoretical and experimental research on the low emissivity ZnO infrared stealth material[D]. Xi'an: Xi'an University of Electronic Science and Technology, 2012.
- [15] 陈宁. 原位生长莫来石增强磷酸铬铝高温透波材料的研究[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2014.
CHEN Ning. Study on in-situ mullite reinforced aluminum-chrome phosphates high temperature wave-transparent composites[D]. Beijing: China Building Materials Research Institute, 2014.