

新材料发展现状及 21 世纪发展趋势研讨会论文摘要

新型镁基储氢合金材料

镁基储氢合金以其储氢量高,质量轻,资源丰富,价格低廉等优点而受到普遍关注,成为最具发展前途的储氢材料。 Mg_2Ni 吸放氢要在高温高压条件下进行,为了改善镁基储氢合金的性能,添加V,Cr,Fe,Co,Cu,Ti元素部分取代Ni,降低Mg-Ni键强度。Kohno等报道Al,Mn部分取代Mg可以有效降低吸氢温度。笔者研究了 $Mg_{2-x}Ni_{1-y}Ti_xMn_y$, $Mg_{2-x}Al_xNi$ 等系列合金的结构性能。

用扩散法成功合成了 $Mg_{2-x}Al_xNi$ ($0 \leq x \leq 0.6$), $Mg_{2-x}Ti \setminus -xNi_{1-y}Mn_y$ ($0 < x < 1, 0 < y < 1$)系列合金,确定了合金的结构和性能。合金中出现了一个新的物相—— Mg_3AlNi_2 , Mg_3TiNi_2 ,具有立方结构。该合金具有较高的电化学容量。

(南开大学 王一菁 袁华堂 王连邦)

新兴催化材料

新催化材料是创造新催化剂和新催化工艺的源泉,因此,新催化材料的开发和应用受到了广泛重视,各种新兴催化材料不断涌现。文章对在石油化工中具有重要应用前景的3种新兴催化材料进行了评述。

纳米分子筛。分子筛是广泛应用的催化材料。纳米分子筛催化剂由于颗粒细,表面积大,使得更多的活性中心得到暴露,有效地消除扩散效应而使催化剂的效率得到充分发挥;超细的颗粒外露的孔口多,不容易被积炭堵塞,可以延长催化剂寿命。目前已通过改变合成工艺条件或添加分散介质的方法,合成出纳米X,Y,ZSM-5, β ,MCM等分子筛,并在重油或渣油的催化裂化、加氢异构和芳烃烷基化等应用中初步显示其优点。纳米分子筛已成为分子筛发展的重要方向之一。

无机有机复合材料。将无机和有机材料复合制备既具有两者优点又克服两者缺点的新材料一直是科学家追求的目标。近年来几类基于 SiO_2 的有机/无机复合材料的研究取得了突破进展。如研究者采用溶胶-凝胶组装方法,制备得到Nafion/ SiO_2 复合材料,Nafion分散于多孔 SiO_2 中,粒子只有20~60nm,大大增大了Nafion的比表面积,酸中心的暴露百分数比普通Nafion提高数千倍,其在丁烯的异构化反应、酰化反应、 α -甲基苯乙烯的双聚反应中活性提高数十倍至数百倍;另外研究者还采用分子印刻(Molecular imprinting)等技术成功合成出具有手性、分子识别等特殊性能的二氧化硅/有机复合材料。

离子液体。离子液体是由一种烷基季铵阳离子(如 NR_4^+ , PR_4^+ , SR_3^+)与一复合阴离子(如 $AlCl_4^-$, BF_4^- , SbF_6^- , $CuCl_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $Al_2C_7^-$)组成的复合盐,其在室温下处于无色透明的液体状态,具有保持液体状态的温度范围宽,溶解能力强;含有B,L酸,而且是超强酸;不挥发,不燃烧,无毒,使用安全等特点,被认为是未来理想的绿色高效溶剂。离子液体作为溶剂或催化剂,已在烯烃二聚、双烯加氢叠合、烯烃歧化、烷基化、Diels-Alder反应、氢甲酰化反应、烷基化等一大批反应过程中进行了尝试,显示出低温高催化活性和选择性,反应速度可调控等优异的性能。

(中国石化公司石油化工科学研究院 闵恩泽)

连续纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料的进展

回顾了国内外连续纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料的研究与应用现状。发展耐高温、低密度的超高温复合材料来代替传统高温合金和难熔金属材料是提高发动机推重比和火箭比冲的基础和关键。

连续纤维增韧陶瓷基复合材料可以具有类似金属的断裂行为,对裂纹不敏感,没有灾难性损毁。在CMC的纤维和基体间形成适当弱结合的界面层是实现纤维拔出增韧的关键。碳纤维和碳化硅纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料具有耐高温、低密度、高比强、高比模和高韧性等优点,在航空航天领域具有广泛的应用前景,发达国家都从战略高度来竞相发展。

先进火箭发动机需要瞬时寿命和有限寿命的陶瓷基复合材料,发达国家在20世纪80年代开始探索使用C/SiC代替高密度的金属铌做卫星用姿控、轨控液体火箭发动机的燃烧室和喷管,近年来陆续进行了地面试车,有的已进入实用阶段。使用C/SiC燃烧室-喷管,已经成为高性能火箭发动机性能水平的标志,因为这可以降低燃烧室-喷管结构重量(质量)数倍,并大量节省推进剂,从而提高比冲,增加卫星的有效载荷和延长在空间的工作寿命,还可避免冷却用燃料排放对环境的污染。此外,国际上在大型运载火箭扩张段、航天飞机的头部和机翼前缘也用C/SiC制造。

航空发动机用高温长寿命陶瓷基复合材料向实用化发展,已在多种军用和民用型号发动机的中等载荷静止件上演示验证成功。推重比9~10级发动机是CMC的演示验证平台,演示验证的材料主要是连续纤维增韧的SiC陶瓷基复合材料构件,如燃烧室、涡轮外环、火焰稳定器、矢量喷管的调节片、密封片等。美国在“IHPTET”第2阶段计划(1991—2000年)中也试验了大量连续纤维增韧的SiC陶瓷基复合材料构件;在IHPTET第3阶段的计划中,将重点试验整体燃烧室和整体涡轮,旨在发展高推重比发动机。国际普遍认为陶瓷基复合材料是发动机高温结构材料的技术制高点,其水平可在极大程度上反映一个国家先进航空航天器的设计和制造能力。

化学气相浸渗法(CVI)是制造纤维编织体增韧陶瓷基复合材料的基本和有效的方法,可在较低温度(900~1100℃)制造出薄壁、形状复杂的近终形精密陶瓷基复合材料构件,并能在微观尺度上进行材料成分设计,实现基体、界面和表面的制造。由于CVI技术难度大,目前只有美国、法国等少数国家掌握了连续纤维增韧SiC陶瓷基复合材料的产业化技术。

笔者重点介绍了采用CVI法制备SiC/SiC和C/SiC复合材料,系统研究了材料的性能与微结构,以及非工艺因素对微结构与性能的影响。研究表明,通过排除CVI过程的非工艺因素影响,解决了批量制备出高性能的SiC/SiC和C/SiC复合材料和构件的关键。使材料的强度、断裂韧性、断裂功、冲击韧性、持久寿命、蠕变速率、抗氧化性和抗烧蚀性等达到国际先进水平,并成功地通过相关试验台的考核,引起国际关注。卫星用火箭发动机C/SiC和SiC/SiC两种燃烧室-喷管已经在1999年12月22日成功通过地面试车。具有防氧化涂层的C/SiC和SiC/SiC燃烧室浮壁模拟件分别于2000年3月和11月通过了1300℃低压风洞20h和1300℃,2.1MPa高压风洞的短时间考核,构件仍完好无损。这说明C/SiC用于航空发动机有限寿命构件的可能性。

(西北工业大学 张立同 徐永东 成来飞)

有关发射药和推进剂发展问题的一些观点

对推进剂和发射药的现状进行了简要的分析,在此基础上对它们的发展问题提出了一些观点:

1) 在双基的均质发射药基础上加入硝基胍等高能添加物,以及在发射药中使用高分子材料作为结构的骨架,这是无烟药出现以来发射药发生的重要创新。

2) 发射药和推进剂的能量是创建先进武器系统的支撑和基础, 发射药和推进剂能量问题的实质内容是提高它们的焓值及其能量利用率。

3) 促进发射药和推进剂发展的几项关键技术: 发展既能与硝酸酯塑化, 又可以形成为三维网络的弹性体材料; 发展有机叠氮粘合剂材料。

除主网络之外, 高能添加剂是推进剂和发射药的关键组分, 高能添加剂可以是混合物, 也可以是单一的化合物, 但化合物是形成高能、高性能混合物的基础。

设计新的含能材料时, 首先要考虑元素组成和分子的几何构型, 要尽量采用生成焓值高的结构。氢/碳值高的物质, 适合于作为推进剂和发射药的组分。

合成高能化合物的另一种目标是提高分子的密度, 氮多的含能材料爆容大、爆速高, 能增加分子的稳定性, 含氮杂环的化合物有助于提高化合物的能量密度。笼形化合物比平面的单环或多环化合物具有更高的密度, 三维的多环笼形多硝基化合物是有应用前途的化合物。

4) 通过装药原理和装药结构的创新, 提高发射药和推进剂的效能。发射药和推进剂的发展, 必须依赖于武器, 充分利用正在发展的远射程大口径火炮、技术组合弹药等技术, 以及新概念、新原理武器, 新材料、化学合成的信息等, 为发射药和推进剂的发展和创新提供条件。武器与环境的合理组合是大幅度增加体系能量效率的一种途径。

(南京理工大学 王泽山)

烯烃聚合催化材料的进展

烯烃聚合催化材料的发展具有以下的特点: 催化剂与聚合工艺结合更紧密; 催化剂活性在成倍地增长, 显著地降低了生产成本; 催化剂的共聚性能也在提高, 不仅共聚单体含量在增加, 共聚单体的种类也在增加, 出现了极性单体; 新型催化剂用于高附加值的特殊树脂的合成; 通过催化剂的分子设计实现了聚烯烃结构的设计; 前后期过渡金属催化剂特性相近, 拓宽了催化剂创新的思路; 催化剂制备中, 有机合成的份量加重。

在现有的工业化烯烃聚合催化剂中, Ziegler-Natta 仍占据着主导地位, 生产着需求最大的通用树脂。尽管如此, 为了提高通用树脂的性能, 仍在进行 Ziegler-Natta 催化剂的改进和创新, 主要有聚丙烯球形催化剂, 内给电子体高效聚丙烯催化剂, 高温聚丙烯催化剂, 双峰催化剂, 超冷凝气相聚乙烯催化剂等。

茂金属催化剂是单活性中心催化剂, 对单体存在很强的立体结构选择性, 因而, 可以合成出具有定制结构的均聚和共聚聚烯烃产品, 有着 Ziegler-Natta 催化剂不可比拟的催化性能, 不仅极大地提高了烯烃聚合的催化活性, 而且提高了聚烯烃产品的物理性能。与 Ziegler-Natta 催化剂相比, 是新一代烯烃聚合催化剂, 在工业化进程中, 取得很大的突破, 已实现了工业化, 具有一定量的生产能力, 但实际产量却很低。目前主要研究茂金属催化剂在现有聚合装置上的适用性, 以及降低茂金属催化剂的成本, 解决聚烯烃产品的加工性方面。如 Univation 使用茂金属催化剂开发的易加工的 EZP 聚乙烯。

非茂单活性中心催化剂有着茂金属催化剂、Ziegler-Natta 催化剂所不具备的催化性能, 可以合成出特殊性能的聚烯烃产品, 是近年来受到广泛关注的一类新型烯烃聚合催化剂, 已成为继茂金属催化剂之后的又一研究开发热点, 这类催化剂目前尚处于早期探索阶段, 需要大量的基础与应用研究, 不过可以预见, 非茂单活性中心催化剂将成为新一代烯烃聚合催化剂, 对聚合物的生产将产生重要的影响。

具有代表性的催化剂有二亚胺 Ni, Pd 催化剂体系, FI 催化剂, 二亚胺吡啶 Fe、Co 催化剂, 氮杂环 Ti 系催化剂等。

(中国石化公司北京化工研究院 毛炳权 刘东兵)