

耐烧蚀酚醛树脂的研究进展

陈智琴¹ 李文魁¹ 曾卫军² 陈鸯飞³ 刘洪波³ 刘庭芝¹

(1. 江西科技师范学院江西省材料表面工程重点实验室, 南昌 330013; 2. 江西省科学院应用物理研究所, 南昌 330029;

3. 湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要 从酚醛树脂(PF)的改性和合成新型结构的PF两方面讨论了PF用作耐烧蚀材料的研究进展。其中PF的改性主要包括有机硅改性、重金属改性、钼酸改性、硼酸改性及胺类改性等;而合成新型结构的PF种类主要有马来酰亚胺官能线形PF、烯丙基官能线形PF、烯丙基-双马来酰亚胺官能线形PF、酰亚胺的酚三树脂、酚三树脂及炔基官能PF等。

关键词 酚醛树脂 改性 新型结构 耐烧蚀 高成炭率

一般由酚类和醛类化合物在催化剂作用下缩聚而成的聚合物称为酚醛树脂(PF)。作为三大热固性树脂之一,PF具有价格低廉、耐热、耐烧蚀、阻燃、发烟少、工艺性良好等优点而得以被广泛应用,至今仍用作树脂基耐烧蚀材料的主要基体树脂^[1]。但用作耐烧蚀树脂基复合材料的基体或转化为C/C复合材料的基体炭时,传统的PF存在固化过程中有大量低分子挥发物生成、固化物的热氧稳定性和成炭率偏低等缺点,难以满足其作为宇航材料对耐烧蚀性的更高要求^[2]。因此PF的改性和通过热稳定性基团的加成反应合成新型结构的PF就成为耐烧蚀材料研究的热点。

1 PF的改性

在温度低于200℃时,传统的PF能够长期稳定地使用,若超过200℃,便明显地氧化;从340~360℃起进入热分解阶段;到600~900℃时就释放出CO、CO₂、H₂O、苯酚等物质^[3],从而影响了其高温热学性能。为了改善PF的耐高温和耐介质性,通过采用化学改性途径,如向PF分子结构中引入芳环或含芳杂环的聚合物,将PF的酚羟基醚化、酯化、重金属螯合,以及严格后固化条件、加大固化剂用量等措施可使其整个大分子的热稳定性提高、刚性增加,从而提高其耐热性^[4-5]。

(1) 有机硅改性

有机硅聚合物分子主链上的Si—O键能(372 kJ/mol)比C—C键能(242 kJ/mol)高出许多,因此有机硅聚合物比一般有机聚合物对热、氧都稳定得多^[6],尤其在高温及低温下具有优异的性能。

含有烷氧基的有机硅化合物易与含羟基的有机化合物反应,生成含有Si—O键的交联网络结构。若使用有机硅单体如CH₃Si(OR)₃、(CH₃)₂Si(OR)₂等或可溶性有机硅树脂与PF的酚羟基或羟甲基发生缩聚反应,则可释放出低分子产物ROH,改善PF的耐热性和耐水性,从而制得耐高温的PF^[7]。此外,由烯丙基化PF与有机硅化合物反应也可得到性能优异的有机硅改性PF^[8]。有机硅树脂具有优良的耐热性和耐潮性,有机硅改性PF的固化温度较纯有机硅树脂低,同时室温下其强度有所提高,但其粘结性较差,力学强度较

低,且不耐有机溶剂或酸、碱介质的侵蚀。

(2) 重金属改性

PF与金属卤化物(四氯化钛、六氯化钨)、金属醇化物(三甲基氧化铝、四甲基氧化钛)或金属有机化合物(乙酰丙酮化物)反应可获得耐热和抗火焰的PF。这些含金属的PF在高温下的分解速度比普通PF慢得多^[9]。向PF中引入重金属钨元素可以改善PF的性能,尤其耐烧蚀性能会得到较大的改善。

(3) 钼酸改性

通过向普通PF中引入钼元素可提高PF的耐热性,尤其是瞬时耐高温性能,因此钼酸改性PF常用作高温耐烧蚀材料、摩擦材料及胶粘剂等^[10]。

钼酸改性PF是以苯酚、甲醛、钼酸为主要原料,首先使钼酸与苯酚在催化剂作用下发生酯化反应生成钼酸酯,然后再与甲醛发生加成聚合反应。文献[11]表明,在氮气保护气氛中、700℃时,钼PF、131H₄PF、钼PF、钼PF的成炭率依次为78.31%、62.47%、72.63%和68.13%,其中钼PF的耐热降解性能最佳,成炭率最高。研究表明,一定范围内随着钼含量的增加,钼PF的热分解温度升高,成炭率上升,耐热性明显提高。这主要是由于钼元素进入PF大分子链的主键上,O—Mo—O键连接苯环,键能大为提高的缘故。

(4) 硼改性

普通PF在合成过程中有C—O—C键生成,由于该键键能较低,在固化和烧蚀过程中容易断裂,因此传统PF的耐热性较差,成炭率也较低。而经硼改性后PF分子结构中含有键能较高的硼氧酯键,键能高达773.3 kJ/mol,使其具有较好的耐热性,同时硼氧酯键的引入以三向与树脂交联,支化度高,固化过程中容易形成六元环,因而高温烧蚀时本体粘度大,又能生成坚硬、高熔点的碳化硼,所以瞬时耐高温性好。通过向PF的分子结构中引入无机硼元素对PF进行改性可以改变其结构,生成键能较高的硼氧酯键,是提高PF耐热性能的有效方法之一。阎联生等^[12]的研究表明,900℃

时,硼 PF 的成炭率为 70%,远大于传统的 PF(约 50%),硼 PF 的起始分解温度为 424℃,峰值温度高达 625℃,耐热性能非常优良。

目前用硼对 PF 改性主要有三种方法:①以苯酚、多聚甲醛或甲醛、硼酸为主要原料,首先使苯酚与硼酸在一定的温度下反应生成硼酸苯酯,然后再与多聚甲醛或甲醛和催化剂反应生成硼 PF,按甲醛用量的不同,可生成热固性硼 PF 或热塑性硼 PF;②以双酚 A、甲醛、硼酸为原料,首先使双酚 A 与甲醛反应,用氢氧化钠作催化剂,适当脱水后添加硼酸和硼砂进一步反应,然后真空脱水,得到热固性硼 PF;③将热塑性 PF 与硼酸或硼酸与六亚甲基四胺的反应物共混后进行固化反应,可制得耐热性得到改善的硼 PF。以此树脂制得摩擦片的耐热性高达 450℃以上,而用未改性 PF 制造的摩擦片的性能在 300℃时即开始劣化。

(5) 胺类改性

通过向 PF 中引入芳香胺类如三聚氰胺、苯胺等基团可以改变 PF 的分子结构,改善其性能,尤其是耐热性能^[13]。三聚氰胺、苯胺属于弱碱性物质,由于其分子中氨基氮原子上的孤对电子对与苯环发生共轭效应,使氨基上的氢原子活性增加,易与甲醛进行羟甲基化反应,生成各种羟甲基三聚氰胺或羟甲基苯胺,然后再将这些羟甲基化合物与苯酚和甲醛反应生成的各种羟甲基酚进行缩合反应,从而可达到对 PF 改性的目的。热重(TG)分析表明^[14],苯胺改性 PF 的热分解温度为 410℃,三聚氰胺改性 PF 则为 438℃,而传统的 PF 为 380℃。正是由于引入了较稳定的杂环结构加之固化树脂交联密度的提高,才使得胺类改性 PF 的耐热性得到显著改善。

以酚类化合物、胺类化合物和甲醛为原料可制得一类含苯并恶杂环结构的中间体。苯并恶杂环是目前最为常见的一种开环聚合 PF 单体,它是一种由氧原子和氮原子构成的六元杂环体系。在固化过程中苯并恶杂环发生开环聚合反应,无低分子挥发物放出,改变了 PF 的传统工艺路线,具有收缩率小,工艺性、韧性和耐热性好及成炭率高等特点,以此为基体树脂的复合材料可使孔隙率大为降低。

为了进一步提高聚苯并恶杂环的热稳定性、耐烧蚀性和其它性能,引入了呋基、咪基、邻苯二甲腈等官能团,得到官能化的苯并恶杂环。其中乙炔官能化的苯并恶杂环在氮气中、800℃时成炭率高达 81%^[15],因为在此官能化的苯并恶杂环中,乙炔的热聚合与恶杂环的开环聚合的共同作用有助于提高固化产物的热稳定性和成炭率^[16]。聚乙炔官能苯并恶杂环虽然获得了更高的成炭率,但是加工性能需进一步改进。为了既提高聚合物的成炭率又改善加工性,可通过一种含有呋基和苯并恶杂环的混合物反应来实现。而这种混合物是由一种呋基化合物、一种苯并恶杂环化合物和一种苯并恶杂环-呋基化合物或其中的复合物组成的,其中呋基环与苯并恶杂环的比例为 0.001~10.000。混合物中呋基环与苯并恶杂环的比值越大,成炭率越高,且最佳比值范围为 0.5~4.0^[17]。邻

苯二甲腈官能化的苯并恶杂环具有热稳定性好、成炭率高的特点。文献[18~19]表明,在惰性气体中、800℃下其成炭率可达到 80%,这是因为在固化过程中部分腈基参与官能性反应,而剩余的腈基则在成炭过程中发生加成转变的缘故。

2 新型结构 PF 的合成

针对 PF 固化过程中有低分子挥发物生成的缺点,近年来人们通过热稳定性基团的加成反应合成出一系列新型结构的高成炭率的 PF。

(1) 马来酰亚胺官能线形 PF

马来酰亚胺基团具有优异的耐热性能和很高的玻璃化转变温度(T_g),将其引入 PF 的分子结构中,可大幅度提高树脂的耐热性。马来酰亚胺官能线形 PF(PMF 树脂)是由苯酚、4-羟苯基马来酰亚胺和甲醛在酸性催化剂作用下共同聚合而制得的^[20]。PMF 树脂先驱体主要是通过马来酰亚胺基团的热加成聚合进行固化的。与固化的甲阶 PF 相比,PMF 树脂具有更好的热稳定性和更高的成炭率,在氮气保护气氛中、700℃时的成炭率可达到 72%^[21]。

(2) 烯丙基官能线形 PF

由线形 PF 的烯丙基化而得到的烯丙基官能线形 PF,在 180℃可通过烯丙基双键的加成聚合而进行热固化,且固化过程中无低分子挥发物产生。该聚合物具有耐高温、力学性能优良和耐化学腐蚀等优点^[22]。然而在烯丙基的加成聚合过程中产生了热脆性的交联结构,使得烯丙基的固化难以完全,固化后使树脂的热稳定性受到影响。通常为了达到充分固化而延长加热时间(250℃下保温 6 h),但随着加热时间的延长,反过来又会导致树脂交联网络结构中的其它脆性基团的分解^[23]。

(3) 烯丙基-BMI 官能线形 PF

双马来酰亚胺(BMI)是一种热固性聚酰亚胺(PI),最突出的优点是固化过程中无低分子挥发物析出,可低压成型,并具有优异的耐热性、绝缘性、良好的耐辐射性和阻燃性。向 PF 中引入耐热性优良的马来酰亚胺,因两者之间发生氢离子移位加成反应,对部分酚羟基起到隔离或封锁作用,使改性 PF 的热分解温度显著提高。

由马来酰亚胺官能团热加成聚合所得到的马来酰亚胺官能线形 PF 在热固化时表现出一定的脆性。为了在不影响马来酰亚胺官能线形 PF 成炭率的同时又提高其力学性能,可采用将马来酰亚胺官能线形 PF 和烯丙基官能线形 PF 共混来制得一种新的加成固化 PF^[24]。通过烯丙基线形 PF 与 BMI 反应共混可进一步提高烯丙基线形 PF 的热稳定性。烯丙基是 BMI 的优良共聚基团,可与马来酰亚胺环发生共聚反应,形成高交联密度的韧性树脂,该树脂具有优异的高温力学性能及低应力等特点。通过调节烯丙基的含量可得到不同性能的 PF,这样可使 BMI 改性 PF 的性能在较大范围内变化,以适应不同用途的需要。

(4) 酰亚胺的酚三聚树脂

酰亚胺的酚三聚(PMFT)树脂是由 PMF 树脂的氰酸酯

(PMFCY) 树脂经加热交联固化而得到的一种新型结构树脂。其固化主要是通过羧酸酯基团的环化三聚合及部分马来酰亚胺基团的加成聚合来实现的。

据 C. P. Reghunadhan Nair 等^[21]报道, PMFCY 树脂的合成和固化工艺是采用传统的 CNBr 路线。将溶解在四氢呋喃中的 PMF 树脂与三乙胺混合后, 缓慢滴加到 CNBr 的四氢呋喃溶液中, 滴加过程中采用氮气保护并保持温度在 -30°C , 滴加完毕后继续搅拌, 使温度慢慢升至 10°C 。混合物过滤后将滤液在异丙醇中、 0°C 下沉淀得到沉淀物, 即为 PMFCY 树脂。将 PMFCY 树脂在 250°C 、真空条件下固化得到交联的酚三 树脂。

相对于固化后的 PMF 树脂而言, PMFCY 树脂的起始分解温度有所升高, 但成炭率与酚三 (PT) 树脂相比却有所下降, 这是因为同时存在于树脂结构中的酰亚胺和三 交联体的协同作用对树脂炭的形成反应不利^[21]。

(5) PT 树脂

PT 树脂是一种耐热性优异的含有三 网状结构的改性 PF, 兼有 BMI 的高温性能、PF 的阻燃特性及环氧树脂 (EP) 的加工工艺性能。

据报道, PT 树脂的制备及固化工艺为: 将热塑性 PF 的三乙基胺盐的二氯甲烷溶液缓慢加入溴代氧的二氯甲烷溶液中, 形成 PF 的羧酸酯, 将其在 120°C 加热 16 h, 再以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温到 260°C 并保持 3 h 进行后固化处理, 即可得到 T_g 为 380°C 的 PT 树脂。

PT 树脂是通过羧酸酯的环化三聚合形成三 网状结构来实现交联固化的, 属于自固化体系, 表现为固化过程中无挥发性低分子物产生、收缩率低。与采用六亚甲基四胺固化的热塑性 PF 相比, 该体系的固化速度要快得多。由于羧酸酯的环化三聚合形成了三 网状结构, 故 PT 树脂表现出优异的热氧稳定性, 起始分解温度高达 $440 \sim 450^{\circ}\text{C}$, $T_g > 300^{\circ}\text{C}$, 长期使用温度可达 316°C , 在氮气中、 700°C 下的成炭率可达 74%^[21]。

(6) 炔基官能 PF

含有炔基官能团的材料能在温和条件下发生加成聚合反应, 生成三维自由空间网络结构而没有任何低分子挥发物的产生, 聚合产物展现了高热氧稳定性、耐溶剂性、耐水性和优异的力学性能。这些树脂被认为可作为未来航空用的高性能树脂^[25]。

据 C. P. Reghunadhan Nair 等^[26]报道, 合成含有炔基的 PF 体系有三种: ①苯乙炔 PF, 它是由苯酚和 3-苯乙炔苯酚的混合物与甲醛在酸性条件下合成的; ②乙炔苯偶氮化 PF, 它是通过 3-乙炔苯基重氮盐与一种线形 PF 偶合而得^[27]; ③炔丙基醚 PF, 它是由线形 PF 与炔丙基溴的醚化而制得的。

与传统热固性 PF 相比, 以上通过热稳定性基团的加成反应所合成的 PF 具有更好的热稳定性和更高的成炭率。而三种含炔基官能团的 PF 体系中, 以通过乙炔苯偶氮化基团交联的苯乙炔 PF 的热稳定性最好, 成炭率最高。在氮气中、

900°C 下保温 2 h 后的成炭率高达 74%, 而炔丙基醚 PF 和苯乙炔 PF 在相同条件下的成炭率分别为 61% 和 64%^[28]。

3 结语

用作耐烧蚀材料的新型 PF 通常是通过对树脂的化学改性来提高 PF 结构中的芳杂环含量或引入其它聚合物的结构单元来改善其耐热性能。值得注意的一个研究动向是通过引入含热稳定性官能团, 经加成、环化等聚合方式合成新型结构的耐烧蚀 PF。该类树脂在交联固化过程中不放出或仅放出少量的低分子挥发物, 具有热稳定性优异、成炭率高等特点, 为耐烧蚀 PF 的研究开辟了新途径。

参考文献

- [1] 牛国良. 固体火箭技术, 1998(4): 64-67.
- [2] 陈智琴, 等. 工程塑料应用, 2006, 34(11): 56-60.
- [3] 孙淑平, 等. 化学与粘合, 1996(3): 141-145.
- [4] 陈祥宝. 高性能树脂基体[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 15.
- [5] 任曾茂, 等. 中国胶粘剂, 1994, 3(4): 31-34.
- [6] 卢凤才, 等. 耐高温胶粘剂[M]. 北京: 科学出版社, 1993: 131.
- [7] 赵小玲. 工程塑料应用, 2003, 31(11): 63-66.
- [8] 石鲜明, 等. 高分子通报, 1998(4): 57-64.
- [9] 黄发荣, 等. 酚醛树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 131.
- [10] 刘晓洪, 等. 化学世界, 1998, 39(6): 314-316.
- [11] 华幼卿, 等. 高分子材料科学与工程, 1990, 6(5): 37-41.
- [12] 阎联生, 等. 固体火箭技术, 2003, 26(2): 53-56.
- [13] 任曾茂. 中国胶粘剂, 1996, 5(1): 19-22.
- [14] 伊廷会. 化工进展, 2001(9): 13-16.
- [15] Kim H J, et al. Polymer, 1999, 40: 6565-6573.
- [16] Hyun Jin Kim, et al. Polymer, 1994, 40: 1815-1822.
- [17] Paul V Mosher, et al. USA, 6482946 [P]. 1999-11-05.
- [18] Zdenka Brunovska, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73: 2937-2949.
- [19] Zdenka Brunovska, et al. Thermochimica Acta, 2000, 357-358: 195-203.
- [20] Reghunadhan Nair C P, et al. Polym Sci Part A: Polym Chem, 2000, 38: 641-652.
- [21] Reghunadhan Nair C P, et al. European Polymer Journal, 2001, 37: 315-321.
- [22] Savoskin V M, et al. Plast Massy, 1984, 6: 10-11.
- [23] Ambika Devin K, et al. Polym Polym Compos, 2003, 11(7): 1-8.
- [24] Bindu R L, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80: 737-749.
- [25] 沈红, 等. 热固性树脂, 2004(3): 30-33.
- [26] Reghunadhan Nair C P, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81: 3371-3377.
- [27] Reghunadhan Nair C P, et al. Polymer, 2002, 43: 2609-2617.
- [28] Reghunadhan Nair C P, et al. Polymer Degradation and Stability, 2001, 73: 251-257.

ADVANCES IN ABLATIVE-RESISTING PHENOLIC RESINS

Chen Zhiqin¹, Li Wenkui¹, Zeng Weijun², Chen Yangfei³, Liu Hongbo³, Liu Tingzhi¹

(1. Jiangxi Key Laboratory of Surface Engineering, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China;

2. Institute of Applied Physics, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330029, China;

3. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

ABSTRACT The modification of phenolic resin and a couple of new structural resins used as ablative-resisting materials were introduced. The main modifiers of phenolic resin were organic silicon, heavy metals, molybdenum acid, boron acid and amine compound, the new structural phenolic resin including phenolic maleimide formaldehyde (PMF) resin, allyl-functional phenolic, allyl-bis-maleimide functional phenolic, imidophenolic triazine (PMFT), phenolic triazine (PT) resin and alkyne-functional phenolic were summarized.

KEYWORDS phenolic resin, modification, new structure, ablative-resisting, high char yield

新型粘合力增强型热熔胶

针对纺织领域市场,德固赛公司旗下的 Vestamelt 共聚酯酰胺热熔胶产品又添一新成员——Vestamelt Z 2117。作为一种低熔点共聚酯酰胺,其对 PVC、ABS 及 PC 等塑料的粘合力更强。该产品能较好地耐受增塑剂,尤其适用于对温度敏感的用途。这种可交联、高结晶度的新型产品更加丰富了该公司的热熔胶系列产品。此外, Vestamelt Z 2117 还具有耐蒸汽性,在热水洗涤或使用加酶洗涤剂时依然不缩水、不褪色。现可提供粉末和颗粒两种形式。Vestamelt 具有品质优良、加工方便可靠、性价比高等综合优势,这使得其系列产品具有最优化的性能。(夏雨禾)

增韧技术改性的尼龙

由北京化工大学开发的增韧技术改性的尼龙,通过对配方中助剂用量的调节,可以达到各种柔韧性尼龙的性能要求。同时该增韧改性技术还可以大幅提高尼龙与无机填料的粘合力,使材料的强度、阻燃性、耐低温性能明显提高。这种新开发的尼龙增韧技术采用马来酸酐接枝聚烯烃或烯烃共聚物作为增韧剂。该增韧剂不仅与尼龙具有良好的相容性,而且较之传统的尼龙增韧剂具有良好的流动性和分散性,在尼龙中加入 8% ~10% 即可显著提高尼龙的韧性;当增韧剂的用量为 15% ~20% 时可以达到超韧尼龙的性能要求。(代芳)

美国开发出新型透明聚酰胺产品

美国尼龙公司开发出一种名为 Nycotrans 的新型透明聚酰胺(PA)产品。这些材料被推荐应用于接触有机溶剂(汽油、油类和柴油等)的应用领域。典型的应用领域包括过滤器外壳、安全玻璃、观察镜等。Nycotrans PA 可以使用通用型的螺杆在低到中等产量的速度下注射成型。此外,它们可以焊接到常规的 PA6 和 PA66 制品上。(中聚网)

比利时 Armacel 公司推出新型软质泡沫绝缘材料

比利时 Armacel 公司是全球领先的特种闭孔泡沫塑料和海绵材料的生产商,推出了一种新的软质泡沫绝缘材料 Armaflex。这种新材料是一种未交联的 PET 泡沫塑料,可以应用在高温应用领域,如汽车、船舶、建筑和皮革行业等。这种新产品完全可以回收,具有很高的耐化学药品性能,同时

还有极好的力学性能,如高剪切、高压压缩强度等。(中聚网)

吸能性聚氨酯保险杠系统

拜耳材料科技公司和 O-Flex 集团开发出一套利用聚氨酯泡沫塑料制造的保险杠吸能系统,从而确立了行人安全的新规则。这种管状部件会在反复的撞击中不断被磨损,直至完全破碎。拜耳材料科技公司未来汽车行业创新事业部项目负责人表示,这种保险杠采用拜耳公司的 Bayfill EA 泡沫塑料。这是一种质量轻、转移/吸收能量和保护行人的解决方案,目前已在凯迪拉克 STS 汽车上投入使用。据称,这种保险杠部件将引领潮流,并达到 NHSTA(美国国家公路安全局)和 IIHS(高速公路安全保险协会)针对各种车型制定的碰撞测试等级。(芳)

日本帝人公司将批量生产生物塑料

日本帝人公司最近公布了聚乳酸的批量生产计划。聚乳酸是以玉米等为原料生产的生物塑料,此产品以摆脱对石油的依赖及抑制二氧化碳排放量等环境友好性而备受瞩目。帝人公司的聚乳酸是自主开发的新型材料,通过改善晶体结构,提高了耐热性,熔点约为 210℃,比原来的聚乳酸约高 40℃。因此可以完全满足需要耐热性的汽车内饰所要求的性能。(代芳)

聚合物基复合材料的 PPM 合金问世

太平洋微粒材料有限公司发明了基于聚合物基复合材料和纳米复合材料的超光滑、球轴形的金属陶瓷(PPM)合金添加剂。这种新型的 PPM 合金添加剂能提高聚合物基复合材料的强度和使用寿命,而这些聚合物基复合材料通常是基于极高使用压力环境而有目的合成的机械部件。PPM 合金的重要意义在于其操作简单,能全面提高树脂基复合材料和纳米复合材料的性能。这种被称为母料额外性能的合金是以微球形式生产的,这使它更容易与下游产品结合,并容易与其它在注射成型或挤出时所需的添加剂混合。

PPM 合金具有耐磨损、高强度、低滚动摩擦系数、耐热冲击等特点。因此,许多表现性能不佳的机械部件都能用 PPM 合金来增强,如采油、旋转喷灌器、重设备、运输线及航空航天运输设备的机械部件。微球 PPM 合金将于 2008 年开始商业化生产。(代芳)