



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105174899 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 23

(21) 申请号 201510560535. 9

(22) 申请日 2015. 09. 06

(71) 申请人 东南大学

地址 211189 江苏省南京市江宁区东山街道  
万安西路 59 号

(72) 发明人 刘玉付 沈杰

(74) 专利代理机构 南京瑞弘专利商标事务所  
(普通合伙) 32249

代理人 陈国强

(51) Int. Cl.

*C04B 28/34*(2006. 01)

*C04B 14/38*(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

### (54) 发明名称

一种磷酸盐基复合材料及其制备方法

### (57) 摘要

本发明公开了一种磷酸盐基复合材料及其制备方法,其制备方法包括以下步骤:将磷酸盐粘结剂和高岭土混合并机械搅拌,得到浆料;配制固化剂;将固化剂加入步骤所得到的浆料中;添加耐高温填料;添加耐磨填料;将短石英纤维加入浆料中,搅拌混合均匀;将浆料在 100 ~ 120℃ 下预固化 0.5 ~ 4h;对预固化完成并冷却后的浆料进行搅拌处理,获得柔软性好、可塑性强的糊状面团物;在 110 ~ 250℃ 下以 60 ~ 120MPa 热压 4 ~ 8h,得到磷酸盐基复合材料。本发明的方法流程短,成本低,制得的复合材料强度高,韧性好,耐高温,耐化学腐蚀,耐磨。

1. 一种磷酸盐基复合材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:
  - (1) 将磷酸盐粘结剂和高岭土混合并机械搅拌,得到浆料;
  - (2) 配制固化剂;
  - (3) 将固化剂加入步骤(1)所得到的浆料中;
  - (4) 在步骤(3)得到的浆料中添加耐高温填料;
  - (5) 在步骤(4)得到的浆料中添加耐磨填料;
  - (6) 将短石英纤维加入步骤(5)得到的浆料中,搅拌混合均匀;
  - (7) 将步骤(6)得到的浆料在 100 ~ 120℃下预固化 0.5 ~ 4h,
  - (8) 对预固化完成并冷却后的浆料进行搅拌处理,获得柔软性好、可塑性强的糊状面团物;
  - (9) 在 110 ~ 250℃下以压强 60 ~ 120MPa 热压 4 ~ 8h,得到磷酸盐基复合材料。
2. 如权利要求 1 所述的磷酸盐基复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中,磷酸盐粘结剂是磷酸二氢铝水溶液、磷酸一氢铝水溶液中的一种或者它们的混合物;高岭土是软高岭土或硬高岭土,或者是两者的混合物。
3. 如权利要求 1 所述的磷酸盐基复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中,磷酸盐水溶液中的溶质和高岭土的质量比为 2:1 ~ 1:1。
4. 如权利要求 1 所述的磷酸盐基复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中,固化剂由氧化镁、氧化锌中的一种粉末或者是两种粉末的混合物并按照质量比为粉末混合物:水 = 1:2 ~ 1:5 的比例用行星式球磨机球磨 20min ~ 60min 制得。
5. 如权利要求 1 所述的磷酸盐基复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中,固化剂的加入量为磷酸盐水溶液中溶质质量的 10 ~ 40%;固化剂加入磷酸盐的速度是 0.2 ~ 1.0g/min。
6. 如权利要求 1 所述的磷酸盐基复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中,耐高温填料是氧化铝、二氧化硅、氧化锆中的一种或者是几种粉末的混合物;耐高温填料的加入量为磷酸盐水溶液中溶质质量的 10 ~ 30%。
7. 如权利要求 1 所述的磷酸盐基复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(5)中,耐磨填料是碳化硅、碳化钛、碳化钨、碳化铌、碳化钽中的一种或者是几种粉末的混合物;耐磨填料的加入量为磷酸盐水溶液中溶质质量的 10 ~ 30%。
8. 如权利要求 1 所述的磷酸盐基复合材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(6)中,石英纤维的加入量为磷酸盐水溶液中溶质和高岭土的总质量的 10 ~ 25%。
9. 如权利要求 1 所述的磷酸盐基复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(7)中,预固化过程中,施加搅拌或振荡均匀化处理措施。
10. 一种由权利要求 1-9 任一所述的方法制成的磷酸盐基复合材料。

## 一种磷酸盐基复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种磷酸盐基复合材料及其制备方法,特别是一种耐高温的石英纤维增强磷酸盐基复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 复合材料是由两种或多种性质不同的材料通过物理和化学复合,组成具有两个或两个以上相态结构的材料。该材料不仅性能优于组成中的任意一个单独的材料,而且还具有组分单独不具有的独特性能。复合材料运用于航空航天领域,汽车工业,化工,纺织和机械制造领域,医学,体育器材,建筑材料领域等。

[0003] 复合材料按照增强材料可分为颗粒增强复合材料和纤维增强复合材料。而颗粒增强复合材料对增加韧性的效果不明显。

[0004] 复合材料按照基体分类可分为金属基复合材料,陶瓷基复合材料,聚合物基复合材料。陶瓷基复合材料相比金属基复合材料具有强度硬度高,耐高温,同时具有较好的化学稳定性。

[0005] 因此陶瓷基纤维增强复合材料,具有很好的应用推广价值。

[0006] 现有的磷酸盐基体材料通常由水硬化、酸碱硬化和矿物键合几种形式,也是一种常用的粘结剂,可与粉体材料、纤维类材料与水等混合配制而成。磷酸盐复具有较高的强度,低的热膨胀系数,较好的抗氧化性,固化收缩率小,室温下可固化的优点。石英纤维具有较好的热稳定性。因此石英纤维增强磷酸盐基复合材料具有较高的实际价值。

[0007] 已有公开的专利或授权的专利,或者是文献中报道相关的复合材料。

[0008] 比如申请号为 201010550363.4 的发明专利,将纳米高岭土进行两次改性,与聚醚二醇或聚酯二醇混匀并且加热和超声分散,得到纳米高岭土-聚醚二醇或聚酯二醇复合物,为颗粒增强树脂基复合材料。

[0009] 申请号为 200810050491.5 的发明专利,将 PET,成核剂,乙烯基多官能和加工助剂在双螺杆挤出机器中混合后,再加入玄武岩纤维,和经过钴源辐照后,制得复合材料,为纤维增强树脂基复合材料。

[0010] 申请号为 03142206.3 的发明专利,是连续纤维增强由玻璃微珠和成核剂改性过的热塑性树脂。

[0011] 有文献报道,将酚醛树脂和磷酸盐混合,加入固化剂制得基,浸渍无碱玻璃纤维布后,晾干得预浸料,预浸料放入压机中热压成型,(第一和第二作者,张德刚,周燕,酚醛树脂杂化磷酸盐基复合材料的研究,宇航材料工艺,2006 年第 2 期)。

[0012] 有文献报道,硼酸铝晶须增强磷酸铝基透波材料的制备,选取磷酸铝粉末作为基体,硼酸铝晶须作为增强体,采用常压烧结工艺制备硼酸铝晶须/磷酸铝复合材料,(第一和第二作者,吕震宇,耿浩然,硼酸铝晶须增强磷酸铝基透波材料的制备,科学通报,2008 年,第 53 卷,第 13 期)。

[0013] 有文献报道,采用磷酸二氢铝为基体,氧化铝,磷酸铝为填料,制备碳化硅增强复

合材料, (第一和第二作者, 王新鹏, 田蔚, 碳化硅纤维增强磷酸铝基复合材料的制备和性能研究, 功能材料, 2005 年, 第 11 卷, 第 36 期)。

[0014] 申请号为 201110110736.0 的发明专利, 虽然磷酸盐和纳米高岭土是原料, 但是用的纤维是玻璃纤维, 且高岭土仅仅是改性剂, 含量很少。

[0015] 申请号为 201410481842.3 的发明专利描述了一种磷酸盐溶液、偏高岭土、调凝剂以及消泡剂混合、搅拌均匀的混合物, 与碳纤维、玻璃纤维和玄武岩纤维, 芳纶纤维的一种或混杂纤维的复合材料及制备方法。偏高岭土是将高岭土在 600 ~ 900℃ 温度条件下煅烧 2 ~ 20 小时后获得, 原料成本相对高岭土原土大; 使用微波加热固化容易加热不均匀、构件尺寸受微波炉腔体尺寸限制。纤维是一层一层铺上去的, 很容易导致各向异性, 而本专利提供的制备方法不仅简单而且各向同性。另外, 由于本专利中加入的纤维是石英纤维, 耐高温性较好, 所以材料整体在高温下还具有一定的力学强度。

[0016] 申请号为 201210312375.2 和申请号为 201210453554.8 的发明专利, 磷酸盐基体未填充粉料, 而磷酸二氢铝是很容易吸湿的, 尺寸稳定性较差, 对室温强度有大的影响。

[0017] 纤维与基体的界面结合强度既不能太强也不能太弱, 有文献报道, 作者以溶胶凝胶法, 制备  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶胶, 并将其涂覆于石英纤维表面, 涂膜的纤维经过热处理使得其转化为  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层。按预浸料成型工艺制备复合材料, (第一和第二作者, 周燕, 郭卫红, 磷酸盐基复合材料的纤维涂膜与性能的研究, 功能材料, 2004 年增刊 (35) 卷)。本发明公开的复合材料及其制备方法, 纤维与基体界面结合的强度适中变现出非常明显的韧性。而且本发明公开的复合材料及其制备方法, 耐化学腐蚀性好, 耐高温性好, 耐磨。

## 发明内容

[0018] 针对上述现有技术的不足, 本发明的目的是提供一种磷酸盐基复合材料及其制备方法, 以解决现有的磷酸盐基复合材料存在的耐高温性差, 韧性不好的问题。

[0019] 为实现上述目的, 本发明采用以下技术方案:

[0020] 一种磷酸盐基复合材料的制备方法, 包括以下步骤:

[0021] (1) 将磷酸盐粘结剂和高岭土混合并机械搅拌, 得到浆料;

[0022] (2) 配制固化剂;

[0023] (3) 将固化剂加入步骤 (1) 所得到的浆料中;

[0024] (4) 在步骤 (3) 得到的浆料中添加耐高温填料;

[0025] (5) 在步骤 (4) 得到的浆料中添加耐磨填料;

[0026] (6) 将短石英纤维加入步骤 (5) 得到的浆料中, 搅拌混合均匀;

[0027] (7) 将步骤 (6) 得到的浆料在 100 ~ 120℃ 下预固化 0.5 ~ 4h,

[0028] (8) 对预固化完成并冷却后的浆料进行搅拌处理, 获得柔软性好、可塑性强的糊状面团物;

[0029] (9) 在 110 ~ 250℃ 下热压 4 ~ 8h, 得到磷酸盐基复合材料。

[0030] 进一步地, 所述步骤 (1) 中, 磷酸盐粘结剂是磷酸二氢铝水溶液、磷酸一氢铝水溶液中的一种或者它们的混合物。

[0031] 进一步地, 所述步骤 (1) 中, 高岭土是软高岭土或硬高岭土, 或者是两者的混合物。

- [0032] 进一步地,所述步骤(1)中,磷酸盐水溶液中溶质和高岭土的质量比为2:1~1:1。
- [0033] 进一步地,所述步骤(2)中,固化剂由氧化镁、氧化锌中的一种粉末或者是两种粉末的混合物并按照质量比为粉末混合物:水=1:2~1:5的比例用行星式球磨机球磨20min~60min制得。
- [0034] 进一步地,所述步骤(3)中,固化剂的加入量为磷酸盐水溶液中溶质质量的10~40%。
- [0035] 进一步地,所述步骤(3)中,固化剂加入磷酸盐的速度是0.2~1.0g/min,以防止产生不均匀絮状物。
- [0036] 进一步地,所述步骤(4)中,耐高温填料是氧化铝、二氧化硅、氧化锆中的一种或者是几种粉末的混合物。
- [0037] 进一步地,所述步骤(4)中,耐高温填料的加入量为磷酸盐水溶液质量的10~30%。
- [0038] 进一步地,所述步骤(5)中,耐磨填料是碳化硅、碳化钛、碳化钨、碳化铌、碳化钽中的一种或者是几种粉末的混合物。
- [0039] 进一步地,所述步骤(5)中,耐磨填料的加入量为磷酸盐水溶液溶质质量的10~30%。
- [0040] 进一步地,所述步骤(6)中,石英纤维的加入量为磷酸盐水溶液中溶质和高岭土的总质量的10~25%。
- [0041] 进一步地,步骤(7)中,预固化过程中,施加搅拌或振荡均匀化处理措施以防止浆料局部变硬。
- [0042] 一种由上述的方法制成的磷酸盐基复合材料。
- [0043] 本发明的有益效果是:
- [0044] 本发明采用短纤维增强磷酸盐基的方法,得到的复合材料各向同性;又因为,磷酸盐,高岭土,和石英纤维本身的耐高温性能和抗磷酸盐化学腐蚀性优良,所以复合材料本身在高温下仍有一定的力学强度,且耐化学腐蚀,而且又因为加入了耐磨填料和高岭土,本发明公开的材料制备方法制备的复合材料耐磨,耐水性好。对预固化完成并冷却后的浆料进行搅拌处理,获得柔软性好、可塑性强的糊状面团物,这个步骤使得在原料中可以不添加消泡剂和分散剂。
- [0045] 本专利的制备方法具有流程短,能耗低的优点,制得的复合材料耐化学腐蚀性好,耐高温性好,耐磨。

#### 附图说明

- [0046] 图1是实施例2中室温下的最大应力-位移曲线;
- [0047] 图2是实施例4中室温下的最大应力-位移曲线;
- [0048] 图3是实施例4中经历300℃,2次10min的最大应力-位移曲线;
- [0049] 图4是实施例4中经历500℃,1次10min的最大应力-位移曲线;
- [0050] 图5是实施例4中经历700℃,1次10min的最大应力-位移曲线。

#### 具体实施方式

[0051] 下面结合具体实施例对本发明作更进一步的说明。

[0052] 实施例 1

[0053] 按照质量份数,10 份磷酸一氢铝水溶液和 5 份软高岭土搅拌均匀,得到浆料,其中磷酸一氢铝水溶液中溶质含量为 50%;取氧化镁 0.3 份,水 0.7 份,在球磨机球磨 40min 制备固化剂;将固化剂以 0.5g/min 的速度加入浆料中,并搅拌均匀;加入氧化铝 1 份,碳化硅 1 份,搅拌均匀;在 120℃ 下预固化 1h,必要时施加搅拌或振荡等均匀化处理措施以防止浆料局部变硬;在 120℃ 下以 90MPa 热压 4h;测量其在室温下的强度,及经过 300℃,500℃,700℃ 分别 1 次 10min,2 次 10min,3 次 10min 灼烧过后的强度,室温强度为 49MPa,其余数据见表 1。

[0054] 表 1

[0055]

| 强度 /MPa   | 300℃ | 500℃ | 700℃ |
|-----------|------|------|------|
| 1 次 10min | 18   | 11   | 7    |
| 2 次 10min | 29   | 20   | 6    |
| 3 次 10min | 42   | 15   | 2    |

[0056] 实施例 2

[0057] 按照质量份数,将 30 份磷酸二氢铝水溶液,20 份磷酸一氢铝水溶液和 10 份硬高岭土搅拌均匀,其中磷酸盐水溶液中溶质含量均为 30%;取氧化锌 0.75 份,水 2.25 份,在球磨机球磨 50min 制备固化剂;将固化剂以 0.4g/min 的速度加入浆料中,并搅拌均匀;加入氧化铝 2 份,碳化锆 2 份,搅拌均匀;在 120℃ 下预固化 1.5h,必要时施加搅拌或振荡等均匀化处理措施以防止浆料局部变硬;在 120℃ 下以 60MPa 热压 7h;测量其在室温下的强度,及经过 300℃,500℃,700℃ 分别 1 次 10min,2 次 10min,3 次 10min 灼烧过后的强度,室温强度为 43MPa,其余数据见表 2。

[0058] 表 2

[0059]

| 强度 /MPa   | 300℃ | 500℃ | 700℃ |
|-----------|------|------|------|
| 1 次 10min | 18   | 18   | 9    |
| 2 次 10min | 13   | 4    | 4    |
| 3 次 10min | 22   | 14   | 6    |

[0060] 实施例 3

[0061] 按照质量份数,实施例 3 中加入了 30mm 石英纤维,固化剂是氧化镁 0.2 份,水 0.8 份,在球磨机球磨 20min 制备固化剂,将固化剂以 0.8g/min 的速度加入浆料中。二氧化硅 1.2 份,碳化钨 1.4 份。在 120℃ 下预固化 40min,在 120℃ 下以 120MPa 热压 5h。其余的原料配比及强度见表 3 和表 4,其中磷酸盐水溶液中溶质含量为 60%,所有组分均按照质量份

数计。

[0062] 表 3

[0063]

|              |              |       |      |        |
|--------------|--------------|-------|------|--------|
| 磷酸一氢<br>铝水溶液 | 磷酸二氢铝<br>水溶液 | 硬高岭土  | 石英纤维 | 强度/MPa |
| 3 份          | 5.3 份        | 4.9 份 | 1 份  | 39~62  |
| 3 份          | 5.3 份        | 4.9 份 | 2 份  | 50~60  |

[0064] 表 4

[0065]

|              |              |     |      |        |
|--------------|--------------|-----|------|--------|
| 磷酸一氢<br>铝水溶液 | 磷酸二氢铝<br>水溶液 | 高岭土 | 石英纤维 | 强度/MPa |
| 2 份          | 8 份          | 4 份 | 1 份  | 35~44  |
| 2 份          | 8 份          | 4 份 | 2 份  | 80~65  |

[0066] 实施例 4

[0067] 按照质量份数,将 12 份磷酸二氢铝水溶液,28 份磷酸一氢铝水溶液和 10 份软高岭土搅拌均匀,其中磷酸盐水溶液中溶质含量均为 50%;取氧化锌 0.5 份,氧化镁 0.5 份,水 5 份,在球磨机球磨 30min 制备固化剂;将固化剂以 0.8g/min 的速度加入浆料中,并搅拌均匀;加入氧化锆 4 份,碳化锆 5 份,搅拌均匀;加上 6 份 30mm 石英纤维;在 120℃ 下预固化 2h,在 120℃ 以 70MPa 热压 5h;室温强度为 35MPa,其余的抗折强度值见表 5。

[0068] 表 5

[0069]

|           |      |      |      |
|-----------|------|------|------|
| 强度 /MPa   | 300℃ | 500℃ | 700℃ |
| 1 次 10min | 21   | 1    | 7    |
| 2 次 10min | 26   | 6    | 6    |
| 3 次 10min | 13   | 7    | 4    |

[0070] 图 1~图 5 是实施例的最大应力-位移曲线图,其中最大应力可以由下式表示

[0071] 
$$\sigma = \frac{3FL}{2bh^2}$$

[0072] 其中 F 是加载力, L 是下支点间跨距, b 是试样宽度, h 是试样厚度。

[0073] 可以看出图 1 中的试样没有纤维, 所以没有显现出韧性, 而图 2 ~ 图 4 中, 加了石英纤维后, 在最大应力达到最大后不是马上就降低到最小, 试样断裂, 而是有一个梯度缓慢地下降, 这是有韧性的表现。甚至在图 2 和图 3 中最大应力在达到最大后, 在降低过程中又出现了增加的现象, 这明显是因为纤维拔出的原因。

[0074] 对比例

[0075] 按照质量份数, 磷酸二氢铝水溶液 8 份, 磷酸一氢铝水溶液 2 份, 其中磷酸盐水溶液的溶质含量为 30%, 氢氧化铝, 磷酸, 硝酸, 磷酸二氢铵, 碳化硅, 氧化铜, 氧化铁各自分别取 1 份, 2 份, 3 份, 4 份, 5 份, 6 份, 7 份, 又分别在 100℃, 200℃, 300℃, 加热 8h 固化, 发现经过 24h 后全部吸湿严重, 形状不能保持。但是实施例 1 ~ 实施例 4 均耐水性好, 形状保持完好。

[0076] 以上所述仅是本发明的部分实施方式, 应当指出: 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以做出若干改进和润饰, 这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。



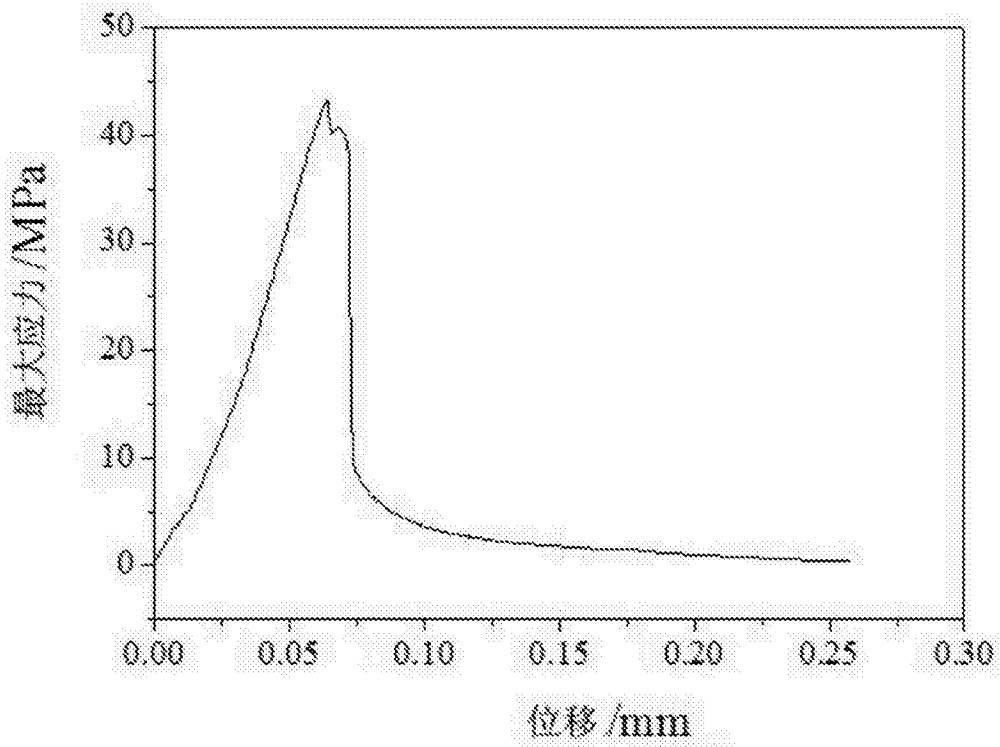


图 1

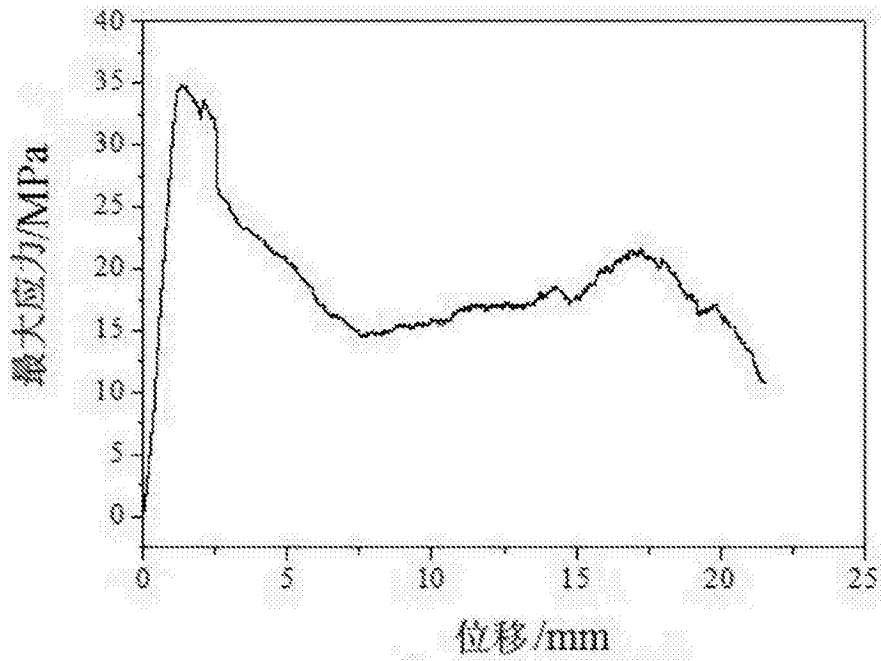


图 2

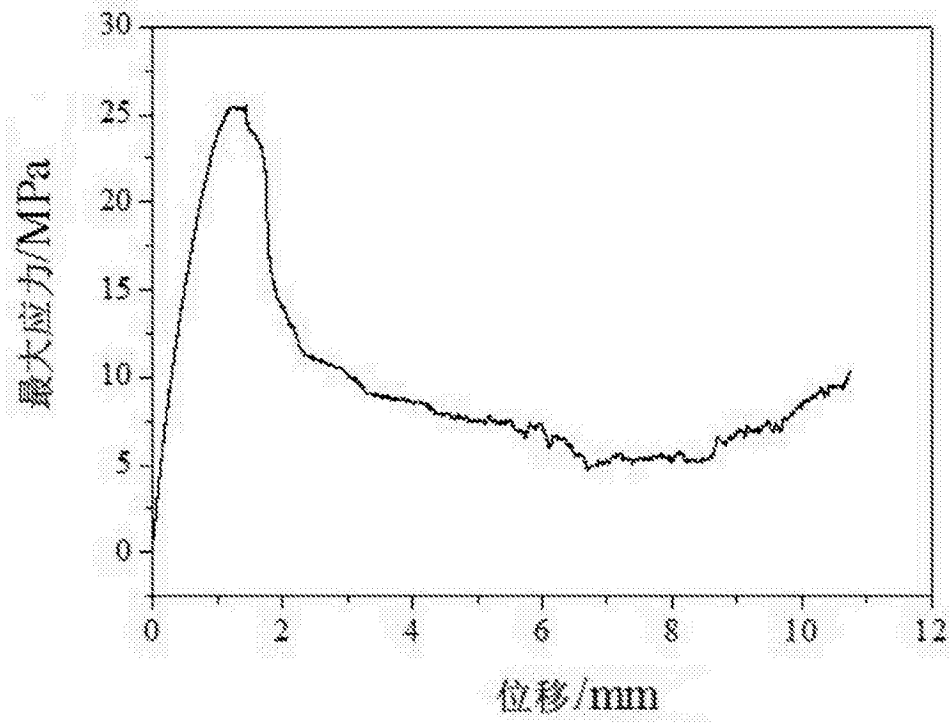


图 3

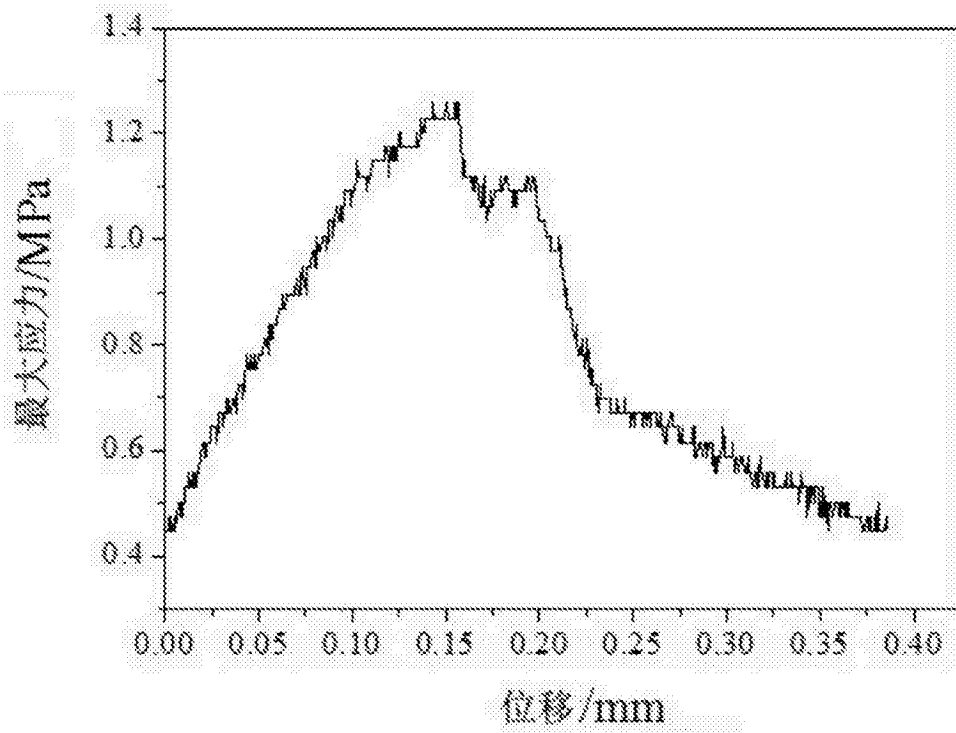


图 4

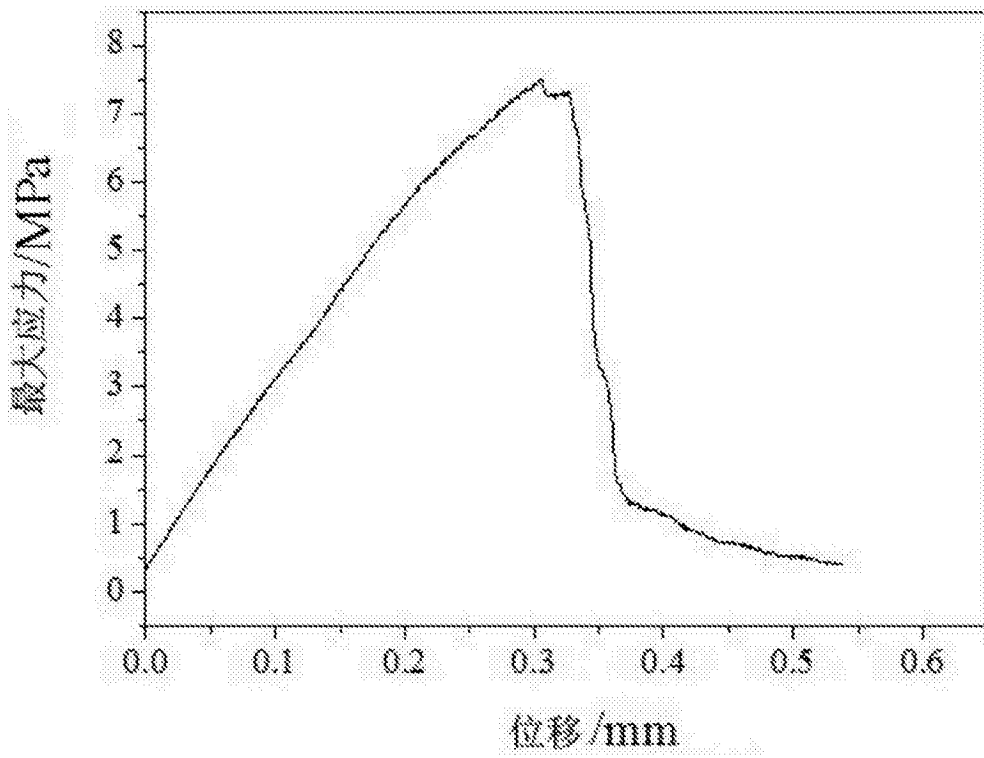


图 5