

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102807353 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 05

(21) 申请号 201210312375. 2

(22) 申请日 2012. 08. 29

(71) 申请人 黑龙江省科学院石油化学研究院
地址 150040 黑龙江省哈尔滨市香坊区中山
路 164 号

(72) 发明人 曹先启 陈泽明 李博弘 梁西良

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事
务所 23109

代理人 韩末洙

(51) Int. Cl.

C04B 28/34 (2006. 01)

C04B 14/42 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

一种石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的
制备方法

(57) 摘要

一种石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的
制备方法, 本发明涉及一种复合材料的制备方法。
本发明是要解决现有磷酸盐基复合材料在实际
应用中存在力学性能低, 耐热性差的问题。方
法: 一、制备纤维处理剂; 二、制备磷酸二氢铝溶
液; 三、制备固化剂; 四、制备磷酸盐基体; 五、
制备复合材料。本发明制备的石英纤维增强磷酸
盐基耐高温复合材料力学性能高, 耐热性能强。
本发明制备的复合材料用于航空、航天等耐高温
领域。

1. 一种石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的制备方法,其特征在于一种石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的制备方法具体是按照以下步骤进行的:

一、制备纤维处理剂:按重量份数称取 100~200 份质量分数为 70% 的醋酸锆溶液、5~15 份氨水和 20~100 份去离子水;向称取的醋酸锆溶液中加入氨水,然后再加入去离子水,搅拌 30~40min,得到纤维处理剂;

二、制备磷酸二氢铝溶液:按重量份数称取 100~250 份质量分数为 85% 的磷酸溶液、20~45 份氢氧化铝粉末;向称取的磷酸溶液中加入氢氧化铝粉末,混合均匀,升温至 90~110℃ 保持 3~4h,升温速度为 10~20℃ /h,得到磷酸二氢铝溶液;

三、制备固化剂:按重量份数称取 50~200 份粒径为 75~155nm 氧化铝、10~50 份粒径为 100~150nm 二氧化锆和 10~50 份粒径为 20~95nm 氮化硅,将称取的氧化铝、二氧化锆和氮化硅混合均匀,得到固化剂;

四、制备磷酸盐基体:将步骤二得到的磷酸二氢铝溶液和步骤三得到的固化剂放入容器中,混合搅拌 10~20min,得到磷酸盐基体,其中,磷酸二氢铝溶液和固化剂的质量比为 1 : 1~3;

五、制备复合材料:将石英纤维放置在步骤一得到的纤维处理剂中,浸泡 2~3h 取出,再在温度为 150~160℃ 条件下保温 1~2h,将步骤四制备的磷酸盐基体涂刷在石英纤维表面,然后将石英纤维叠层放置,再放入热压机中,施压 0.1~10MPa,升温至 150~180℃ 保持 1~7h,升温速度为 30~50℃ /h,热压成型得到石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料。

2. 根据权利要求 1 所述的一种石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的制备方法,其特征在于步骤一中按重量份数称取 110~190 份质量分数为 70% 的醋酸锆溶液、6~10 份氨水和 25~90 份去离子水。

3. 根据权利要求 1 所述的一种石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的制备方法,其特征在于步骤一中按重量份数称取 120~150 份质量分数为 70% 的醋酸锆溶液、7~9 份氨水和 30~50 份去离子水。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的制备方法,其特征在于步骤二中按重量份数称取 150~200 份质量分数为 85% 的磷酸溶液、25~40 份氢氧化铝粉末。

5. 根据权利要求 4 所述的一种石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的制备方法,其特征在于步骤三中按重量份数称取 60~180 份粒径为 80~150nm 氧化铝、15~45 份粒径为 110~140nm 二氧化锆和 15~45 份粒径为 25~90nm 氮化硅。

6. 根据权利要求 4 所述的一种石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的制备方法,其特征在于步骤三中按重量份数称取 65~150 份粒径为 100~120nm 氧化铝、20~40 份粒径为 120~130nm 二氧化锆和 20~40 份粒径为 30~80nm 氮化硅。

7. 根据权利要求 6 所述的一种石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的制备方法,其特征在于步骤五中施压 5~8MPa。

8. 根据权利要求 7 所述的一种石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的制备方法,其特征在于步骤五中升温速度为 35~45℃ /h。

一种石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 航空航天技术快速发展,飞行器飞行马赫数不断提高,工作时间进一步延长,对航空航天所用材料提出了更高的要求,须承受更高的温度(高于 1000℃)和热冲击。为了满足飞行器中高马赫、长时间工作的需求,目前,国内外把注意力主要集中在氧化铝陶瓷材料,石英陶瓷材料,碳化硅陶瓷材料及磷酸盐复合材料等体系上,其中,磷酸盐基复合材料是耐高温复合材料的首选体系,但国内大多磷酸盐基复合材料在实际应用中存在力学性能低,常温弯曲强度低于 100MPa、1000℃弯曲强度低于 20MPa;耐热性差,1000℃热失重大于 10%的问题,限制了磷酸盐基复合材料的进一步发展。

发明内容

[0003] 本发明是要解决现有磷酸盐基复合材料在实际应用中存在力学性能低,常温弯曲强度低于 100MPa、1000℃弯曲强度低于 20MPa;耐热性差,1000℃热失重大于 10%的问题,而提供一种石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的制备方法。

[0004] 一种石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的制备方法,具体是按照以下步骤进行的:

[0005] 一、制备纤维处理剂:按重量份数称取 100~200 份质量分数为 70% 的醋酸铅溶液、5~15 份氨水和 20~100 份去离子水;向称取的醋酸铅溶液中加入氨水,然后再加入去离子水,搅拌 30~40min,得到纤维处理剂;

[0006] 二、制备磷酸二氢铝溶液:按重量份数称取 100~250 份质量分数为 85% 的磷酸溶液、20~45 份氢氧化铝粉末;向称取的磷酸溶液中加入氢氧化铝粉末,混合均匀,升温至 90~110℃保持 3~4h,升温速度为 10~20℃/h,得到磷酸二氢铝溶液;

[0007] 三、制备固化剂:按重量份数称取 50~200 份粒径为 75~155nm 氧化铝、10~50 份粒径为 100~150nm 二氧化锆和 10~50 份粒径为 20~95nm 氮化硅,将称取的氧化铝、二氧化锆和氮化硅混合均匀,得到固化剂;

[0008] 四、制备磷酸盐基体:将步骤二得到的磷酸二氢铝溶液和步骤三得到的固化剂放入容器中,混合搅拌 10~20min,得到磷酸盐基体,其中,磷酸二氢铝溶液和固化剂的质量比为 1:1~3;

[0009] 五、制备复合材料:将石英纤维放置在步骤一得到的纤维处理剂中,浸泡 2~3h 取出,再在温度为 150~160℃条件下保温 1~2h,将步骤四制备的磷酸盐基体涂刷在石英纤维表面,然后将石英纤维叠层放置,再放入热压机中,施压 0.1~10MPa,升温至 150~180℃保持 1~7h,升温速度为 30~50℃/h,热压成型得到石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料。

[0010] 本发明的有益效果是:本发明制备的石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的力学性能优异,常温条件下的弯曲强度达到 100MPa 以上,1000℃条件下的弯曲强度可保持在

38~58MPa;本发明制备的石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料具有良好的耐热性能,将本发明制备的石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料固化后放入高温炉,以 10℃/min 的升温速度升温至 1000℃,保温 30min,热失重率小于 7.2%;本发明制备的石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料依据 GB1449-83《玻璃纤维增强塑料弯曲性能试验方法》测试标准,测得其介电常数为 3.8~4.2/10GHz,介电损耗角正切值 $\tan \delta$ 为 0.04/10GHz,介电性能优异。

[0011] 本发明制备的复合材料用于航空、航天等耐高温领域。

具体实施方式

[0012] 本发明技术方案不局限于以下所列举的具体实施方式,还包括各具体实施方式之间的任意组合。

[0013] 具体实施方式一:本实施方式一种石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的制备方法,具体是按照以下步骤进行的:

[0014] 一、制备纤维处理剂:按重量份数称取 100~200 份质量分数为 70% 的醋酸锆溶液、5~15 份氨水和 20~100 份去离子水;向称取的醋酸锆溶液中加入氨水,然后再加入去离子水,搅拌 30~40min,得到纤维处理剂;

[0015] 二、制备磷酸二氢铝溶液:按重量份数称取 100~250 份质量分数为 85% 的磷酸溶液、20~45 份氢氧化铝粉末;向称取的磷酸溶液中加入氢氧化铝粉末,混合均匀,升温至 90~110℃ 保持 3~4h,升温速度为 10~20℃/h,得到磷酸二氢铝溶液;

[0016] 三、制备固化剂:按重量份数称取 50~200 份粒径为 75~155nm 氧化铝、10~50 份粒径为 100~150nm 二氧化锆和 10~50 份粒径为 20~95nm 氮化硅,将称取的氧化铝、二氧化锆和氮化硅混合均匀,得到固化剂;

[0017] 四、制备磷酸盐基体:将步骤二得到的磷酸二氢铝溶液和步骤三得到的固化剂放入容器中,混合搅拌 10~20min,得到磷酸盐基体,其中,磷酸二氢铝溶液和固化剂的质量比为 1:1~3;

[0018] 五、制备复合材料:将石英纤维放置在步骤一得到的纤维处理剂中,浸泡 2~3h 取出,再在温度为 150~160℃ 条件下保温 1~2h,将步骤四制备的磷酸盐基体涂刷在石英纤维表面,然后将石英纤维叠层放置,再放入热压机中,施压 0.1~10MPa,升温至 150~180℃ 保持 1~7h,升温速度为 30~50℃/h,热压成型得到石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料。

[0019] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是:步骤一中按重量份数称取 110~190 份质量分数为 70% 的醋酸锆溶液、6~10 份氨水和 25~90 份去离子水。其它与具体实施方式一相同。

[0020] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一不同的是:步骤一中按重量份数称取 120~150 份质量分数为 70% 的醋酸锆溶液、7~9 份氨水和 30~50 份去离子水。其它与具体实施方式一相同。

[0021] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是:步骤二中按重量份数称取 150~200 份质量分数为 85% 的磷酸溶液、25~40 份氢氧化铝粉末。其它与具体实施方式一至三之一相同。

[0022] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是:步骤三中按重量份数称取 60~180 份粒径为 80~150nm 氧化铝、15~45 份粒径为 110~140nm 二氧化锆和

15~45 份粒径为 25~90nm 氮化硅。其它与具体实施方式一至四之一相同。

[0023] 具体实施方式六：本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是：步骤三中按重量份数称取 65~150 份粒径为 100~120nm 氧化铝、20~40 份粒径为 120~130nm 二氧化锆和 20~40 份粒径为 30~80nm 氮化硅。其它与具体实施方式一至四之一相同。

[0024] 具体实施方式七：本实施方式与具体实施方式一至六之一不同的是：步骤五中施压 5~8MPa。其它与具体实施方式一至六之一相同。

[0025] 具体实施方式八：本实施方式与具体实施方式一至七之一不同的是：步骤五中升温速度为 35~45℃/h。其它与具体实施方式一至七之一相同。

[0026] 本具体实施方式采用以下实施例进行验证：

[0027] 实施例一：

[0028] 本实施例一种石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的制备方法，具体是按照以下步骤进行的：

[0029] 一、制备纤维处理剂：称取 100g 质量分数为 70% 的醋酸锆溶液、10g 氨水和 100g 去离子水；向称取的醋酸锆溶液中加入氨水，然后再加入去离子水，搅拌 30min，得到纤维处理剂；

[0030] 二、制备磷酸二氢铝溶液：称取 100g 质量分数为 85% 的磷酸溶液、20g 氢氧化铝粉末；向称取的磷酸溶液中加入氢氧化铝粉末，混合均匀，升温至 100℃ 保持 3h，升温速度为 10℃/h，得到磷酸二氢铝溶液；

[0031] 三、制备固化剂：称取 100g 粒径为 80~120nm 氧化铝、50g 粒径为 100~150nm 二氧化锆和 50g 粒径为 25~50nm 氮化硅，将称取的氧化铝、二氧化锆和氮化硅混合均匀，得到固化剂；

[0032] 四、制备磷酸盐基体：将步骤二得到的磷酸二氢铝溶液和步骤三得到的固化剂放入容器中，混合搅拌 15min，得到磷酸盐基体，其中，磷酸二氢铝溶液和固化剂的质量份数比为 1:1；

[0033] 五、制备复合材料：将石英纤维放置在步骤一得到的纤维处理剂中，浸泡 2h 取出，再在温度为 150℃ 条件下保温 1h，将步骤四制备的磷酸盐基体涂刷在石英纤维表面，然后将石英纤维叠层放置，再放入热压机中，施压 5MPa，升温至 180℃ 保持 3h，升温速度为 30℃/h，热压成型得到石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料。

[0034] 本实施例制备的石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的力学性能测试结果如下表所示：

	测试温度	常温	600℃	800℃	1000℃
[0035]	弯曲强度 /MPa	120	70	60	58

[0036] 本实施例制备的石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料固化后放入高温炉中，以 10℃/min 的升温速度升温至 1000℃，保温 30min，热失重率为 6.2%；本实施例制备的石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料依据 GB1449-83《玻璃纤维增强塑料弯曲性能试验方法》测试标准，测得其介电常数为 3.8GHz 介电损耗角正切值 $\tan \delta$ 为 0.04GHz。

[0037] 实施例二：

[0038] 本实施例一种石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的制备方法,具体是按照以下步骤进行的:

[0039] 一、制备纤维处理剂:称取 150g 质量分数为 70%的醋酸锆溶液、10g 氨水和 100g 去离子水;向称取的醋酸锆溶液中加入氨水,然后再加入去离子水,搅拌 30min,得到纤维处理剂;

[0040] 二、制备磷酸二氢铝溶液:称取 150g 质量分数为 85%的磷酸溶液、20g 氢氧化铝粉末;向称取的磷酸溶液中加入氢氧化铝粉末,混合均匀,升温至 100℃保持 3h,升温速度为 10℃/h,得到磷酸二氢铝溶液;

[0041] 三、制备固化剂:称取 120g 粒径为 125~150nm 氧化铝、50g 粒径为 100~150nm 二氧化锆和 50g 粒径为 25~50nm 氮化硅,将称取的氧化铝、二氧化锆和氮化硅混合均匀,得到固化剂;

[0042] 四、制备磷酸盐基体:将步骤二得到的磷酸二氢铝溶液和步骤三得到的固化剂放入容器中,混合搅拌 15min,得到磷酸盐基体,其中,磷酸二氢铝溶液和固化剂的质量份数比为 1:1;

[0043] 五、制备复合材料:将石英纤维放置在步骤一得到的纤维处理剂中,浸泡 2h 取出,再在温度为 150℃条件下保温 1h,将步骤四制备的磷酸盐基体涂刷在石英纤维表面,然后将石英纤维叠层放置,再放入热压机中,施压 5MPa,升温至 180℃保持 3h,升温速度为 50℃/h,热压成型得到石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料。

[0044] 本实施例制备的石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的力学性能测试结果如下表所示:

[0045]	测试温度	常温	600℃	800℃	1000℃
	弯曲强度 /MPa	115	53	48	45

[0046] 本实施例制备的石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料固化后放入高温炉中,以 10℃/min 的升温速度升温至 1000℃,保温 30min,热失重率为 6.5%;本实施例制备的石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料依据 GB1449-83《玻璃纤维增强塑料弯曲性能试验方法》测试标准,测得其介电常数为 4.0GHz 介电损耗角正切值 $\tan \delta$ 为 0.04GHz。

[0047] 实施例三:

[0048] 本实施例一种石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的制备方法,具体是按照以下步骤进行的:

[0049] 一、制备纤维处理剂:称取 200g 质量分数为 70%的醋酸锆溶液、10g 氨水和 100g 去离子水;向称取的醋酸锆溶液中加入氨水,然后再加入去离子水,搅拌 30min,得到纤维处理剂;

[0050] 二、制备磷酸二氢铝溶液:称取 200g 质量分数为 85%的磷酸溶液、20g 氢氧化铝粉末;向称取的磷酸溶液中加入氢氧化铝粉末,混合均匀,升温至 100℃保持 3h,升温速度为 10℃/h,得到磷酸二氢铝溶液;

[0051] 三、制备固化剂:称取 150g 粒径为 80~120nm 氧化铝、50g 粒径为 100~150nm 二氧化锆和 50g 粒径为 55~90nm 氮化硅,将称取的氧化铝、二氧化锆和氮化硅混合均匀,得到固

化剂；

[0052] 四、制备磷酸盐基体：将步骤二得到的磷酸二氢铝溶液和步骤三得到的固化剂放入容器中，混合搅拌 15min，得到磷酸盐基体，其中，磷酸二氢铝溶液和固化剂的质量份数比为 1:1；

[0053] 五、制备复合材料：将石英纤维放置在步骤一得到的纤维处理剂中，浸泡 2h 取出，再在温度为 150℃ 条件下保温 1h，将步骤四制备的磷酸盐基体涂刷在石英纤维表面，然后将石英纤维叠层放置，再放入热压机中，施压 10MPa，升温至 180℃ 保持 3h，升温速度为 40℃/h，热压成型得到石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料。

[0054] 本实施例制备的石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的力学性能测试结果如下表所示：

[0055]	测试温度	常温	600℃	800℃	1000℃
	弯曲强度 /MPa	112	52	45	40

[0056] 本实施例制备的石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料固化后放入高温炉中，以 10℃/min 的升温速度升温至 1000℃，保温 30min，热失重率为 7%；本实施例制备的石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料依据 GB1449-83《玻璃纤维增强塑料弯曲性能试验方法》测试标准，测得其介电常数为 4.1GHz 介电损耗角正切值 $\tan \delta$ 为 0.04GHz。

[0057] 实施例四：

[0058] 本实施例一种石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的制备方法，具体是按照以下步骤进行的：

[0059] 一、制备纤维处理剂：称取 200g 质量分数为 70% 的醋酸锆溶液、10g 氨水和 100g 去离子水；向称取的醋酸锆溶液中加入氨水，然后再加入去离子水，搅拌 30min，得到纤维处理剂；

[0060] 二、制备磷酸二氢铝溶液：称取 250g 质量分数为 85% 的磷酸溶液、20g 氢氧化铝粉末；向称取的磷酸溶液中加入氢氧化铝粉末，混合均匀，升温至 100℃ 保持 3h，升温速度为 10℃/h，得到磷酸二氢铝溶液；

[0061] 三、制备固化剂：称取 200g 粒径为 125~150nm 氧化铝、50g 粒径为 100~150nm 二氧化锆和 50g 粒径为 55~90nm 氮化硅，将称取的氧化铝、二氧化锆和氮化硅混合均匀，得到固化剂；

[0062] 四、制备磷酸盐基体：将步骤二得到的磷酸二氢铝溶液和步骤三得到的固化剂放入容器中，混合搅拌 15min，得到磷酸盐基体，其中，磷酸二氢铝溶液和固化剂的质量份数比为 1:1；

[0063] 五、制备复合材料：将石英纤维放置在步骤一得到的纤维处理剂中，浸泡 2h 取出，再在温度为 150℃ 条件下保温 1h，将步骤四制备的磷酸盐基体涂刷在石英纤维表面，然后将石英纤维叠层放置，再放入热压机中，施压 5MPa，升温至 180℃ 保持 3h，升温速度为 30℃/h，进行热压成型得到石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料。

[0064] 本实施例制备的石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料的力学性能测试结果如下表所示：

[0065]	测试温度	常温	600℃	800℃	1000℃
	弯曲强度 /MPa	106	48	42	38

[0066] 本实施例制备的石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料固化后放入高温炉中,以 10℃ /min 的升温速度升温至 1000℃,保温 30min,热失重率为 7.2%;本实施例制备的石英纤维增强磷酸盐基耐高温复合材料依据 GB1449-83《玻璃纤维增强塑料弯曲性能试验方法》测试标准,测得其介电常数为 4.2GHz 介电损耗角正切值 $\tan \delta$ 为 0.04GHz。