



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108585906 B

(45) 授权公告日 2021.01.12

(21) 申请号 201810368778.6

C04B 35/622 (2006.01)

(22) 申请日 2018.04.23

C04B 35/56 (2006.01)

C04B 35/565 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108585906 A

(56) 对比文件

CN 103964882 A, 2014.08.06

CN 103113124 A, 2013.05.22

CN 103113123 A, 2013.05.22

US 5945166 A, 1999.08.31

(43) 申请公布日 2018.09.28

(73) 专利权人 中国科学院上海硅酸盐研究所

地址 200050 上海市长宁区定西路1295号

(72) 发明人 倪德伟 王敬晓 董绍明 阚艳梅

张翔宇

审查员 唐大海

(74) 专利代理机构 上海瀚桥专利代理事务所

(普通合伙) 31261

代理人 曹芳玲 郑优丽

(51) Int. Cl.

C04B 35/80 (2006.01)

C04B 35/84 (2006.01)

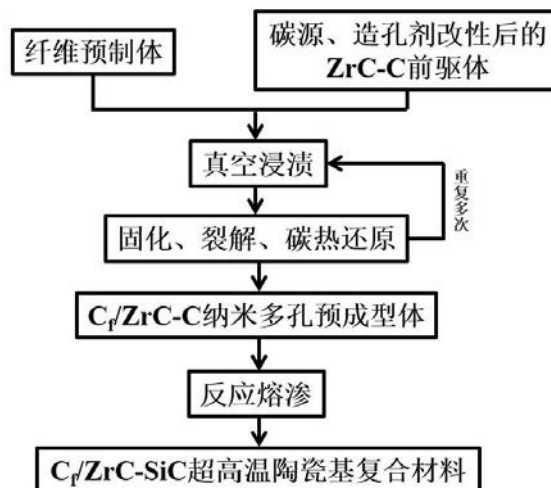
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种C<sub>f</sub>/ZrC-SiC超高温陶瓷基复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种C<sub>f</sub>/ZrC-SiC超高温陶瓷基复合材料及其制备方法,所述方法包括:(1)将造孔剂、碳源和ZrC陶瓷前驱体混合,得到改性后的ZrC-C陶瓷前驱体;(2)将改性后的ZrC-C陶瓷前驱体引入碳纤维预制体中,再经固化-裂解-碳热还原后,得到纳米多孔C<sub>f</sub>/ZrC-C预成型体;(3)将熔融硅或熔融硅锆合金渗入C<sub>f</sub>/ZrC-C多孔预成型体中进行熔渗反应,得到所述C<sub>f</sub>/ZrC-SiC超高温陶瓷基复合材料。



1. 一种 $C_f/ZrC-SiC$ 超高温陶瓷基复合材料的制备方法,其特征在于,包括:

(1) 将造孔剂、碳源和 $ZrC$ 陶瓷前驱体混合,得到改性后的 $ZrC-C$ 陶瓷前驱体;所述 $ZrC$ 陶瓷前驱体为聚锆氧烷基前驱体或/和锆酸丁酯基前驱体;所述碳源为酚醛树脂、二乙烯基苯、蔗糖、甘油和丙酮酸中的至少一种,所述 $ZrC$ 陶瓷前驱体中 $Zr$ 与碳源中 $C$ 的摩尔比为1:(0.001~5);所述造孔剂为聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚乙二醇、聚氧化乙烯、聚乙烯吡咯烷酮中的至少一种;所述造孔剂与 $ZrC$ 陶瓷前驱体的配比为(0.001~30)g:100ml;

(2) 将改性后的 $ZrC-C$ 陶瓷前驱体引入碳纤维预制体中,再经固化-裂解-碳热还原后,得到纳米多孔 $C_f/ZrC-C$ 预成型体;所述碳纤维预制体的纤维表面沉积有 $PyC$ 界面、 $SiC$ 界面、 $BN$ 界面中的至少一种;

(3) 将熔融硅或熔融硅锆合金渗入 $C_f/ZrC-C$ 多孔预成型体中进行熔渗反应,得到所述 $C_f/ZrC-SiC$ 超高温陶瓷基复合材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述造孔剂与 $ZrC$ 陶瓷前驱体的配比为(10~25)g:100ml。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述引入的方式为真空浸渍,所述真空浸渍的真空度为-0.08~-0.10 MPa,浸渍时间0.5~4小时。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述固化的反应温度为100~200℃,时间为0.5~4小时。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述裂解的气氛为惰性气氛,温度为600~1000℃,时间为0.5~2小时。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述惰性气体为氩气。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述碳热还原的气氛为惰性气氛,温度为1400~1600℃,时间为0.5~2小时。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述惰性气体为氩气。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述熔渗反应在1400~1800℃真空条件下保温0.5~3小时,真空度小于10Pa。

10. 根据权利要求1-9中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述碳纤维预制体的开口气孔率为30vol%~70vol%,界面厚度为200~2000 nm。

11. 一种根据权利要求1-10中任一项所述的制备方法制备的 $C_f/ZrC-SiC$ 超高温陶瓷基复合材料。

## 一种C<sub>f</sub>/ZrC-SiC超高温陶瓷基复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种C<sub>f</sub>/ZrC-SiC超高温陶瓷基复合材料及其制备方法,属于陶瓷基复合材料制备领域。

### 背景技术

[0002] 采用连续纤维为增强体、超高温陶瓷为基体制备的超高温陶瓷基复合材料(如C<sub>f</sub>/ZrC-SiC、C<sub>f</sub>/HfC-SiC、C<sub>f</sub>/ZrC-ZrB<sub>2</sub>-SiC等),很好地解决了陶瓷材料断裂韧性低、断裂应变小、抗热震性能差的缺点。而且,超高温陶瓷基复合材料具有突出的耐超高温性能且高温抗氧化烧蚀性能优良,同时又具有在应力作用下表现为非脆性断裂失效方式并且性能可设计等优点,被认为是高超声速飞行器热防护材料及新一代超燃冲压发动机防热部件最具前途的一种候选材料。

[0003] 超高温陶瓷基复合材料制备方法主要有化学气相渗透(Chemical Vapor Infiltration, CVI)、前驱体浸渍-裂解(Precursor Infiltration and Pyrolysis, PIP)和反应熔渗(Reactive Melt Infiltration, RMI)等。其中,化学气相渗透工艺能在较低温度下获得致密的晶态耐超高温陶瓷基体材料,对纤维的机械损伤小。但其反应速率慢、产率低,且制得的材料孔隙率高,在超高温陶瓷基复合材料领域主要用于制备涂层。前驱体浸渍-裂解工艺温度低,设备要求简单。国防科技大学胡海峰等<sup>[1]</sup>以Zr(OBu)<sub>4</sub>+DVB为原料采用PIP工艺制备了C<sub>f</sub>/ZrC复合材料,其弯曲强度和断裂韧性分别为254MPa和14.5MPa·m<sup>1/2</sup>,但碳热还原反应得到的ZrC基体中存在大量微孔,导致复合材料密度低,气孔率超过25%,虽然力学性能较高,但不利于材料的高温抗烧蚀和抗氧化性能。反应熔渗工艺能够通过一次成型制备致密且基本无缺陷的基体,是一种快速、低成本制备近净成型复杂形状构件的有效途径,在超高温陶瓷基复合材料的制备中容易获得高的基体结合强度。黄启忠等采用Zr-Si混合粉末包埋多孔C<sub>f</sub>/C进行反应熔渗制备了C<sub>f</sub>/C-SiC-ZrC复合材料。由于熔渗反应温度较高,高温熔体对纤维及界面造成严重侵蚀,所得材料的强度仅有133.86MPa。此外,金属熔融反应新生成产物容易对预制体内部孔隙表面的包覆,导致制备的材料中存在大量金属残留,影响复合材料的高温热稳定性和力学性能<sup>[2]</sup>。上述缺点在一定程度上限制了反应熔渗在高性能超高温陶瓷基复合材料制备上的应用。

[0004] 参考文献:

[0005] [1] Zhao D., C. Zhang, H. Hu, et al. Preparation and characterization of three-dimensional carbon fiber reinforced zirconium carbide composite by precursor infiltration and pyrolysis process[J]. Ceramics International, 2011, 37: 2089-2093.;

[0006] [2] Yang X., Z. Su, Q. Huang, et al. Microstructure and Mechanical Properties of C/C-ZrC-SiC Composites Fabricated by Reactive Melt Infiltration with Zr, Si Mixed Powders[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2013, 29: 702-710.

## 发明内容

[0007] 针对上述问题,本发明的目的在于提供一种高致密、低硅/碳残留、低纤维/界面损伤、力学性能优异的 $C_f/ZrC-SiC$ 超高温陶瓷基复合材料及其制备方法。

[0008] 一方面,本发明提供了一种 $C_f/ZrC-SiC$ 超高温陶瓷基复合材料的制备方法,包括:

[0009] (1) 将造孔剂、碳源和 $ZrC$ 陶瓷前驱体混合,得到改性后的 $ZrC-C$ 陶瓷前驱体;

[0010] (2) 将改性后的 $ZrC-C$ 陶瓷前驱体引入碳纤维预制体中,再经固化-裂解-碳热还原后,得到纳米多孔 $C_f/ZrC-C$ 预成型体;

[0011] (3) 将熔融硅或熔融硅锆合金渗入 $C_f/ZrC-C$ 多孔预成型体中进行熔渗反应,得到所述 $C_f/ZrC-SiC$ 超高温陶瓷基复合材料。

[0012] 本发明首先以现有的 $ZrC$ 陶瓷前驱体为原料,通过添加造孔剂和过量碳源对其进行改性,然后浸渍碳纤维预制体,在向基体中引入 $ZrC$ 相的同时,引入过量的碳,且利用造孔剂的造孔效应,获得纳米多孔 $C_f/ZrC-C$ 预成型体。在此过程中,通过对 $ZrC$ 前驱体组成的调控,实现纳米多孔 $ZrC-C$ 结构在碳纤维预制体中的填充。最后用熔融硅或熔融硅锆合金对上述预成型体进行高温融渗,通过原位反应将过量碳转化为碳化硅(和碳化锆),形成 $C_f/ZrC-SiC$ 超高温陶瓷基复合材料。

[0013] 较佳地,所述 $ZrC$ 陶瓷前驱体为高温碳热还原产物为 $ZrC$ 的陶瓷前驱体溶液,优选为聚锆氧烷基前驱体、锆酸丁酯基前驱体中的至少一种。

[0014] 较佳地,所述碳源为酚醛树脂、二乙烯基苯、蔗糖、甘油和丙酮酸中的至少一种,所述 $ZrC$ 陶瓷前驱体中 $Zr$ 与碳源中 $C$ 的摩尔比为 $1:(0.001\sim 5)$ 。

[0015] 较佳地,所述造孔剂为聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚乙二醇、聚氧化乙烯、聚乙烯吡咯烷酮中的至少一种;所述造孔剂与 $ZrC$ 陶瓷前驱体的配比为 $(0.001\sim 30) g:100ml$ ,优选为 $(10\sim 25) g:100ml$ 。

[0016] 较佳地,所述引入的方式为真空浸渍,所述真空浸渍的真空度为 $-0.08\sim -0.10MPa$ ,浸渍时间 $0.5\sim 4$ 小时。

[0017] 较佳地,所述固化的反应温度为 $100\sim 200^\circ C$ ,时间为 $0.5\sim 4$ 小时。

[0018] 较佳地,所述裂解的气氛为惰性气氛,温度为 $600\sim 1000^\circ C$ ,时间为 $0.5\sim 2$ 小时;优选地,所述惰性气体为氩气。

[0019] 较佳地,所述碳热还原的气氛为惰性气氛,温度为 $1400\sim 1600^\circ C$ ,时间为 $0.5\sim 2$ 小时;优选地,所述惰性气体为氩气。

[0020] 较佳地,所述融渗反应的气氛为真空,温度为 $1400\sim 1800^\circ C$ ,时间为 $0.5\sim 3$ 小时;所述真空的真空度小于 $10Pa$ 。

[0021] 较佳地,所述碳纤维预制体的纤维表面沉积有 $PyC$ 界面、 $SiC$ 界面、 $BN$ 界面中的至少一种;优选地,所述碳纤维预制体的开口气孔率为 $30vol\%\sim 70vol\%$ ,界面厚度为 $200\sim 2000nm$ 。

[0022] 另一方面,本发明还提供了一种根据上述制备方法制备的 $C_f/ZrC-SiC$ 超高温陶瓷基复合材料。本发明中,所述 $C_f/ZrC-SiC$ 超高温陶瓷基复合材料主要包括碳纤维、 $SiC$ 相和 $ZrC$ 相,其中碳纤维含量为 $25\sim 45vol\%$ , $ZrC$ 相与 $SiC$ 相的体积含量分别为 $10\sim 45vol\%$ ,各组分体积含量之和为 $100vol\%$ 。其中, $C_f/ZrC-SiC$ 超高温陶瓷基复合材料的开口气孔率可为 $1\sim 5vol\%$ ,三点弯曲强度可为 $250\sim 600MPa$ 。

[0023] 有益效果:

[0024] 本发明通过ZrC陶瓷前驱体改性,实现纳米多孔ZrC-C结构在碳纤维预制体中的填充,促进熔渗反应动力学,实现了高致密、低硅/碳残留、低纤维/界面损伤、高基体结合强度的C<sub>f</sub>/ZrC-SiC超高温陶瓷基复合材料的快速制备。所制备的C<sub>f</sub>/ZrC-SiC超高温陶瓷基复合材料开口气孔率为1~5vol%,三点弯曲强度为250~600MPa。

#### 附图说明

[0025] 图1为本发明的C<sub>f</sub>/ZrC-SiC超高温陶瓷基复合材料的工艺流程图;

[0026] 图2为本发明实施例1中碳热还原处理后纳米多孔C<sub>f</sub>/ZrC-C预成型体的显微结构照片;

[0027] 图3为本发明实施例1中C<sub>f</sub>/ZrC-SiC超高温陶瓷基复合材料的抛光面的显微结构照片;

[0028] 图4为本发明实施例1中C<sub>f</sub>/ZrC-SiC超高温陶瓷基复合材料的断口形貌照片;

[0029] 图5为本发明实施例1中C<sub>f</sub>/ZrC-SiC超高温陶瓷基复合材料的XRD图谱。

#### 具体实施方式

[0030] 以下通过下述实施方式进一步说明本发明,应理解,下述实施方式仅用于说明本发明,而非限制本发明。

[0031] 本发明中,C<sub>f</sub>/ZrC-SiC超高温陶瓷基复合材料主要包括碳纤维、SiC相和ZrC相,其中碳纤维含量为25~45vol%,ZrC相与SiC相的体积含量分别为10~45vol%,各组分体积含量之和为100vol%。C<sub>f</sub>/ZrC-SiC超高温陶瓷基复合材料的开口气孔率可为1~5vol%,三点弯曲强度可为250~500MPa。

[0032] 如图1所示,以下示例性地说明本发明提供的C<sub>f</sub>/ZrC-SiC超高温陶瓷基复合材料的制备方法。

[0033] 采用造孔剂和碳源对ZrC陶瓷前驱体进行改性,获得ZrC-C陶瓷前驱体。在可选的实施方式中,ZrC陶瓷前驱体可为聚锆氧烷基前驱体、锆酸丁酯基前驱体等高温碳热还原产物为ZrC的前驱体。在可选的实施方式中,碳源可为酚醛树脂、二乙烯基苯、蔗糖、甘油和丙酮酸中的至少一种。其中,ZrC陶瓷前驱体中Zr与碳源中C的摩尔比为1:(0.001~5)。在可选的实施方式中,造孔可为聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚乙二醇、聚氧化乙烯、聚乙烯吡咯烷酮中的至少一种。其中,造孔剂与ZrC陶瓷前驱体(溶液)的配比为(0.001~30g):100ml,优选为(10~25):100ml。

[0034] 通过真空浸渍法将改性ZrC陶瓷前驱体引入碳纤维预制体中,再经固化-裂解-碳热还原后,获得纳米多孔C<sub>f</sub>/ZrC-C预成型体。本发明通过对ZrC前驱体组成的调控,实现纳米多孔ZrC-C结构在碳纤维预制体中的填充。其中,所述碳纤维预制体开口气孔率为30vol%~70vol%,且纤维表面沉积有PyC界面、SiC界面、BN界面或它们组成的复合界面。其中,界面的厚度可为200~2000nm。真空浸渍工艺参数包括:真空度-0.08MPa~-0.10MPa,浸渍时间0.5~4h。固化反应温度为100~200℃,固化时间为0.5~4h。所述裂解反应在惰性气氛中,于600~1000℃下保温0.5~2h。所述碳热还原反应在惰性气氛中,于1400~1600℃下保温0.5~2h。所述惰性气体可为氩气等。应注意,为实现纳米多孔ZrC-C

结构在碳纤维预制体中的填充,其中浸渍-固化-裂解-碳热还原的过程可重复多次进行。

[0035] 将熔融硅或熔融硅锆合金渗入 $C_f/ZrC-C$ 多孔预成型体中进行熔渗反应,获得 $C_f/ZrC-SiC$ 超高温陶瓷基复合材料。其中,融渗反应为在 $1400\sim 1800^\circ C$ 下保温 $0.5\sim 3h$ ,真空度小于 $10Pa$ 。

[0036] 作为一个 $C_f/ZrC-SiC$ 超高温陶瓷基复合材料制备方法的示例,包括:(1)采用造孔剂和过量碳源对 $ZrC$ 陶瓷前驱体进行改性,获得 $ZrC-C$ 陶瓷前驱体;(2)通过真空浸渍法将上述改性 $ZrC$ 陶瓷前驱体引入碳纤维预制体中,经固化-裂解-碳热还原后,获得纳米多孔 $C_f/ZrC-C$ 预成型体;(3)将熔融硅或熔融硅锆合金渗入 $C_f/ZrC-C$ 多孔预成型体中进行熔渗反应,获得 $C_f/ZrC-SiC$ 超高温陶瓷基复合材料。

[0037] 总的来说,本发明通过改性 $ZrC$ 陶瓷前驱体真空浸渍并结合反应熔渗获得 $C_f/ZrC-SiC$ 复合材料,利用制备的纳米多孔 $C_f/ZrC-C$ 预成型体,促进熔渗反应动力学,降低纤维/界面损伤及大尺寸硅/碳残留,获得了高致密、力学性能优异的 $C_f/ZrC-SiC$ 超高温陶瓷基复合材料。

[0038] 本发明采用氮氧分析仪测得 $ZrC-C$ 前驱体的氧含量。本发明采用AutoPore IV 9500 V1.09全自动压汞仪测得多孔预成型体为纳米孔隙结构。本发明通过对 $C_f/ZrC-SiC$ 超高温陶瓷基复合材料的形貌分析,发现复合材料结构致密,无明显孔洞,且无明显纤维/界面损伤。本发明通过材料电子万能试验机测试 $C_f/ZrC-SiC$ 超高温陶瓷基复合材料的力学性能。

[0039] 下面进一步例举实施例以详细说明本发明。同样应理解,以下实施例只用于对本发明进行进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据本发明的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。下述示例具体的工艺参数等也仅是合适范围中的一个示例,即本领域技术人员可以通过本文的说明做合适的范围内选择,而并非要限定于下文示例的具体数值。

[0040] 实施例1

[0041] 按照图1所示的工艺进行制备:

[0042] (1)  $ZrC$ 陶瓷前驱体改性:向 $100ml$ 聚锆氧烷 $ZrC$ 陶瓷前驱体中加入 $20g$ 酚醛树脂和 $5g$ 聚丙烯酸,混合均匀后得到 $ZrC-C$ 陶瓷前驱体;

[0043] (2) 真空浸渍:以附有碳化硅界面的三维针刺碳纤维编织体为预制体,用上述前驱体真空浸渍 $3h$ ;

[0044] (3) 固化-裂解-碳热还原:将浸渍后的材料在 $140^\circ C$ 固化 $2h$ , $Ar$ 气氛下 $900^\circ C$ 裂解 $2h$ , $1600^\circ C$ 真空碳热还原 $2h$ ,得到 $C_f/ZrC-C$ 多孔预成型体;

[0045] (4) 反应熔渗:以高纯硅为硅源,在 $1450^\circ C$ 的真空环境中进行 $1h$ 反应融渗,熔融硅与残余碳发生原位反应生成 $SiC$ 基体,最终制得 $C_f/ZrC-SiC$ 复合材料,材料抗弯强度为 $428.6MPa$ 。本实施例制备的 $C_f/ZrC-SiC$ 超高温陶瓷基复合材料主要包括碳纤维、 $SiC$ 相和 $ZrC$ 相,其中碳纤维含量为 $\sim 30vol\%$ , $ZrC$ 相与 $SiC$ 相的体积含量分别为 $\sim 30vol\%$ 和 $\sim 40vol\%$ 。

[0046] 本实施例1中, $C_f/ZrC-C$ 多孔预成型体微观形貌如图2所示,从图中可以看出预制体中填充的 $ZrC-C$ 呈纳米多孔结构,且分布较均匀。

[0047] 本实施例1制备的 $C_f/ZrC-SiC$ 复合材料经阿基米德排水法测得开气孔率为 $1.4\%$ 。

材料的截面形貌如图3所示,从图中可以看出,复合材料结构致密,无明显孔洞,且无明显纤维/界面损伤。图4为复合材料的断口形貌,从图中可以看出,复合材料断口处纤维长拔出和短拔出结合,且出现界面脱粘,为韧性断裂。图5中XRD结果表明,材料基体主要为 ZrC和 SiC,无明显Si/C残留。

#### [0048] 实施例2

[0049] 本实施例2与实施例1类似,所不同的是,步骤(2)、(3)重复1次。本实施例2所制备的 C<sub>f</sub>/ZrC-C多孔预成型体,用AutoPore IV 9500 V1.09全自动压汞仪测得的中位径为9.6 μm,孔径呈阶梯状分布且存在大量的纳米孔。本实施例制得的C<sub>f</sub>/ZrC-SiC复合材料经阿基米德排水法测得开气孔率为1.7%,材料抗弯强度为402.5MPa。本实施例制备的C<sub>f</sub>/ZrC-SiC超高温陶瓷基复合材料主要包括碳纤维、SiC相和ZrC相,其中碳纤维含量为30vol%,ZrC相与 SiC相的体积含量分别为~40vol%和~30vol%。

#### [0050] 实施例3

[0051] 本实施例3与实施例1类似,所不同的是,碳源和造孔剂分别为20g二乙烯基苯和5g聚乙二醇。本实施例3所制备的C<sub>f</sub>/ZrC-C多孔预成型体,用AutoPore IV 9500 V1.09全自动压汞仪测得的中位径为10.5μm,孔径呈阶梯状分布且存在大量的纳米孔。本实施例制得的C<sub>f</sub>/ZrC-SiC复合材料经阿基米德排水法测得开气孔率为3.2%,材料抗弯强度为376.8MPa。本实施例制备的C<sub>f</sub>/ZrC-SiC超高温陶瓷基复合材料主要包括碳纤维、SiC相和ZrC相,其中碳纤维含量为30vol%,ZrC相与SiC相的体积含量分别为~35vol%和~35vol%。

#### [0052] 实施例4

[0053] 本实施例4与实施例1类似,所不同的是,碳源和造孔剂分别为25g丙酮酸和10g聚乙二醇。本实施例4所制备的C<sub>f</sub>/ZrC-C多孔预成型体,用AutoPore IV 9500 V1.09全自动压汞仪测得的中位径为8.5μm,孔径呈阶梯状分布且存在大量的纳米孔。本实施例制得的C<sub>f</sub>/ZrC-SiC复合材料经阿基米德排水法测得开气孔率为2.9%,材料抗弯强度为378.4MPa。本实施例制备的C<sub>f</sub>/ZrC-SiC超高温陶瓷基复合材料主要包括碳纤维、SiC相和ZrC相,其中碳纤维含量为30vol%,ZrC相与SiC相的体积含量分别为~25vol%和~45vol%。

#### [0054] 实施例5

[0055] 本实施例5与实施例1类似,所不同的是,碳源和造孔剂分别为25g蔗糖和10g聚氧化乙烯。本实施例5所制备的C<sub>f</sub>/ZrC-C多孔预成型体,用AutoPore IV 9500 V1.09全自动压汞仪测得的中位径为16.2μm,孔径呈阶梯状分布且存在大量的纳米孔。本实施例制得的C<sub>f</sub>/ZrC-SiC复合材料经阿基米德排水法测得开气孔率为4.6%,材料抗弯强度为353.7MPa。本实施例制备的C<sub>f</sub>/ZrC-SiC超高温陶瓷基复合材料主要包括碳纤维、SiC相和ZrC相,其中碳纤维含量为30vol%,ZrC相与SiC相的体积含量分别为~25vol%和~45vol%。

#### [0056] 对比例1

[0057] 本对比例1与实施例1类似,所不同的是,不加入造孔剂,制得的C<sub>f</sub>/ZrC-C多孔预成型体中位径为20.1μm,无明显纳米孔存在。本对比例1制得的C<sub>f</sub>/ZrC-SiC复合材料经阿基米德排水法测得开气孔率为9%,材料抗弯强度为164MPa。本对比例1制得的C<sub>f</sub>/ZrC-SiC复合材料主要包括碳纤维、SiC相和ZrC相,其中碳纤维含量为30vol%,ZrC相与SiC相的体积含量分别为~30vol%和~40vol%。

#### [0058] 对比例2

[0059] 本对比例2与实施例1类似,所不同的是,碳源和造孔剂分别为60g蔗糖(计算得到ZrC陶瓷前驱体中Zr与外加碳源中C的摩尔比为1:6)和10g聚氧化乙烯。本对比例2所制备的C<sub>f</sub>/ZrC-C多孔预成型体,用AutoPore IV 9500 V1.09全自动压汞仪测得的中位径为9.2μm,孔径呈阶梯状分布且存在大量的纳米孔。本对比例2制得的C<sub>f</sub>/ZrC-SiC复合材料经阿基米德排水法测得开气孔率为5.2%,材料抗弯强度为156MPa。本对比例2制得的C<sub>f</sub>/ZrC-SiC复合材料主要包括碳纤维、SiC相和ZrC相,其中碳纤维含量为30vol%,ZrC相与SiC相的体积含量分别为~25vol%和~45vol%。



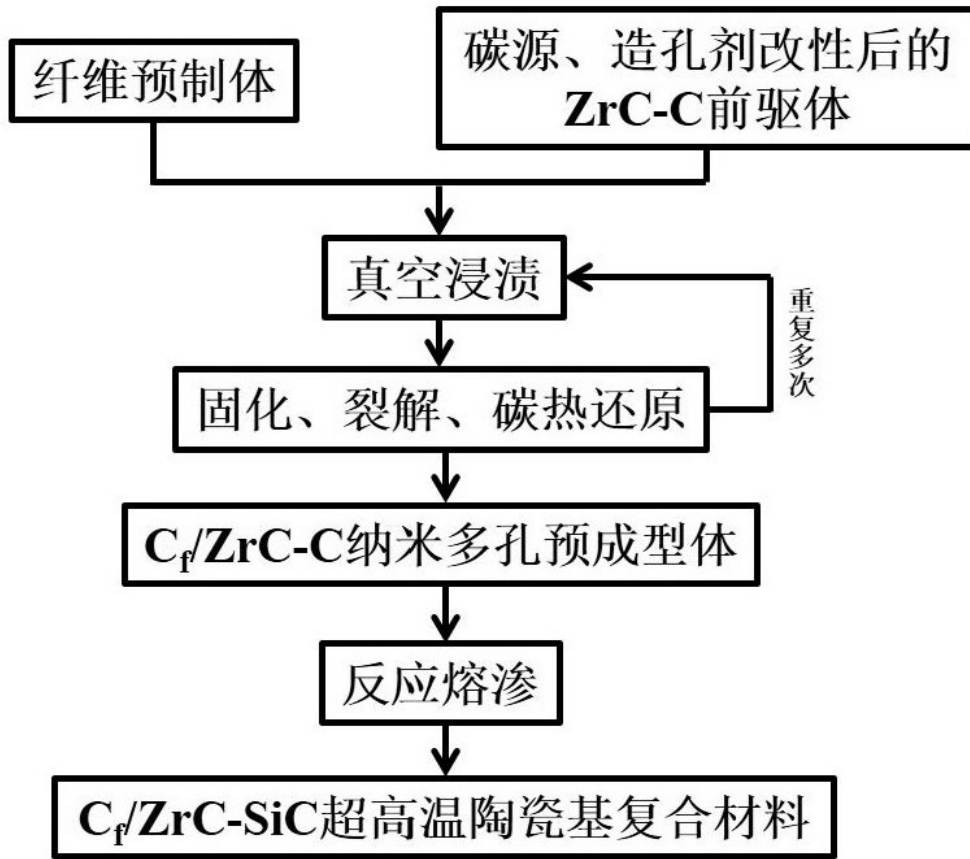


图 1

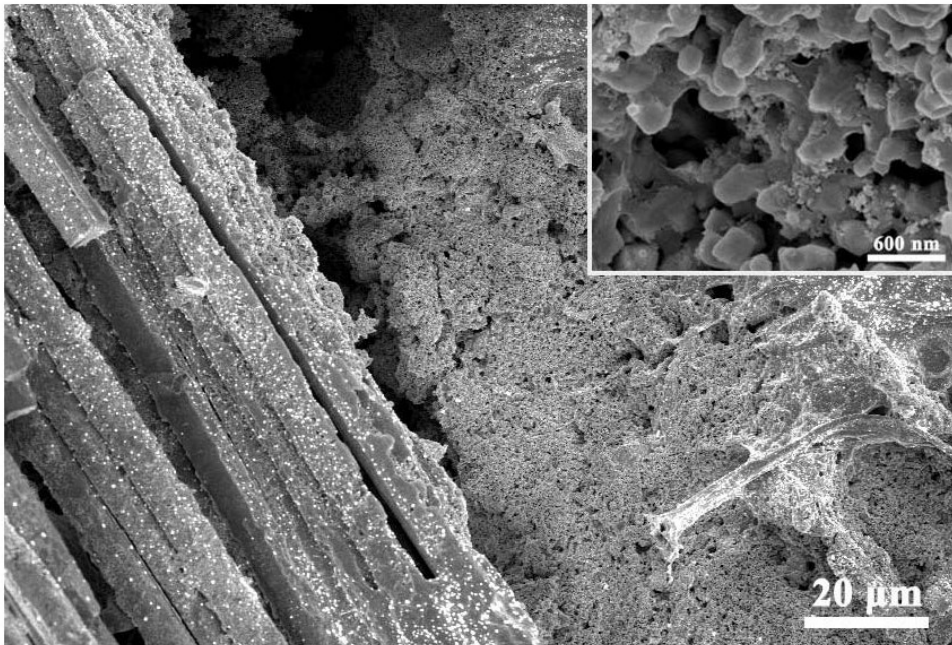


图 2

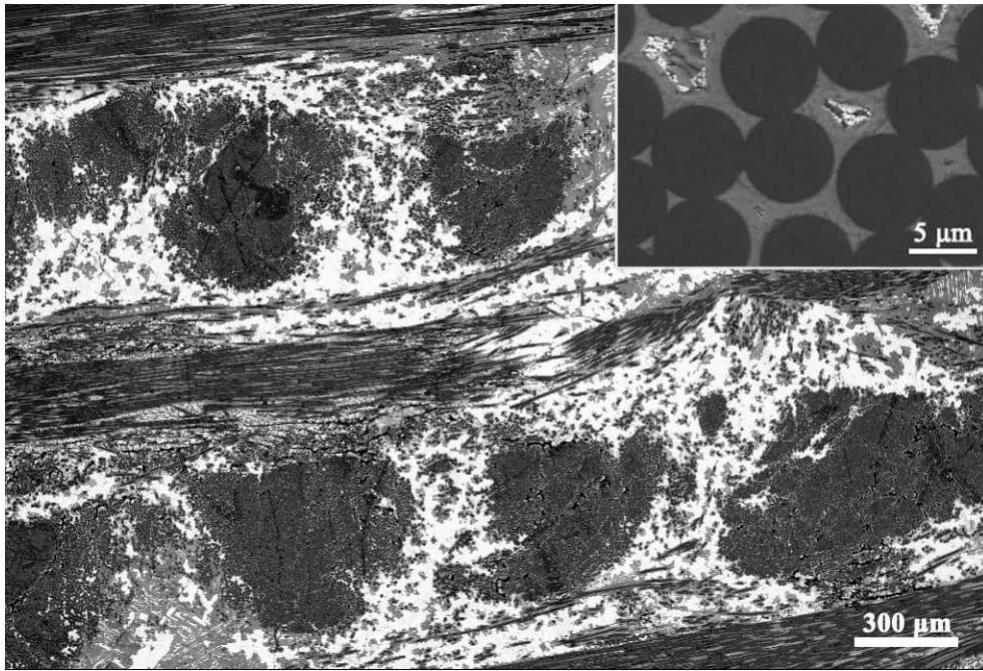


图 3

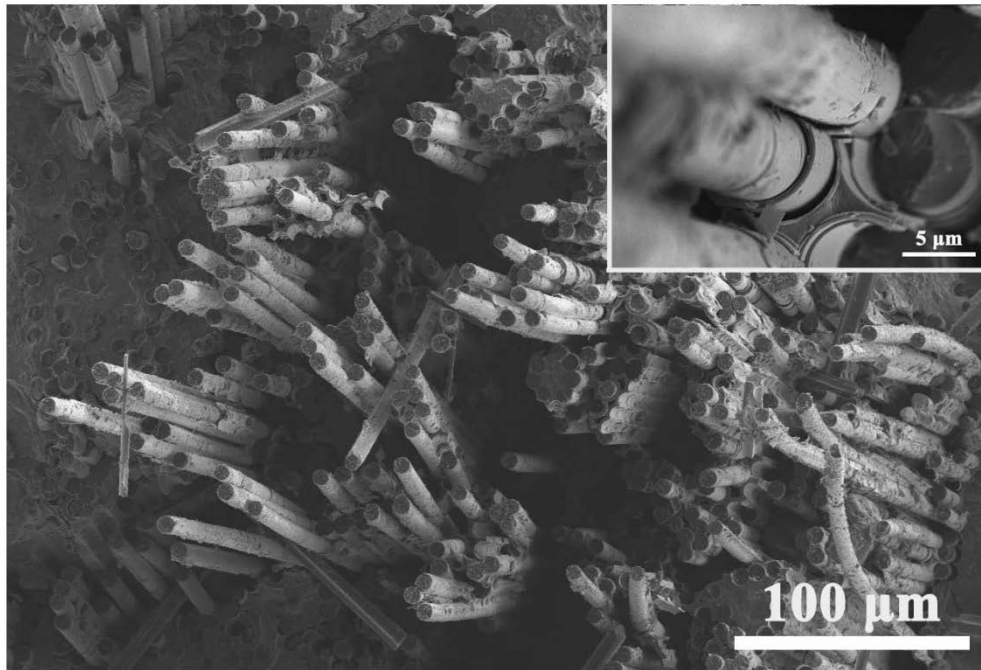


图 4

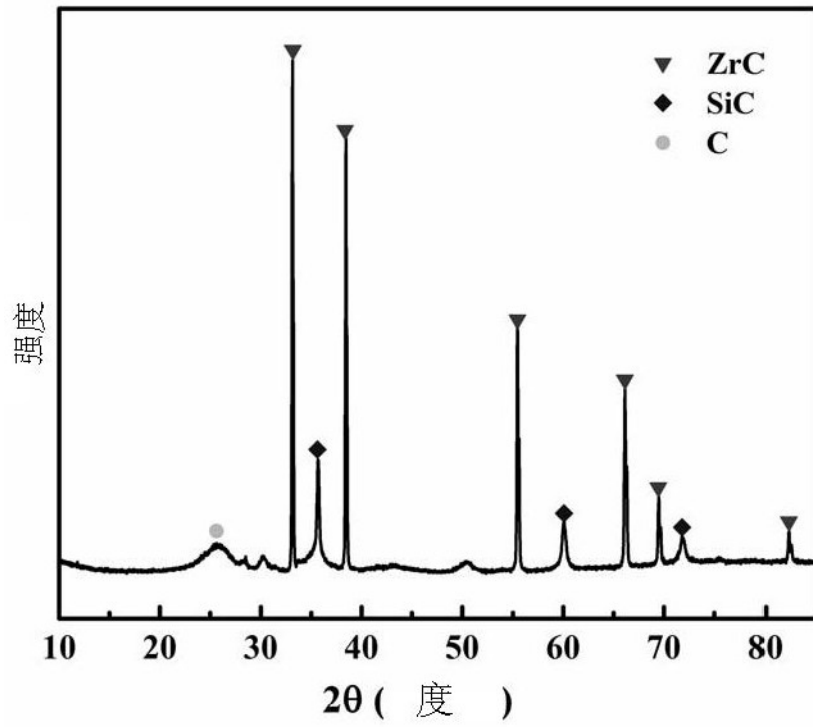


图 5