



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109912313 A

(43)申请公布日 2019.06.21

(21)申请号 201910166496.2

(22)申请日 2019.03.06

(71)申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72)发明人 熊翔 曾毅 叶子名 王雅雷
孙威 陈招科

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

代理人 颜勇

(51)Int.Cl.

C04B 35/83(2006.01)

C04B 35/56(2006.01)

C04B 35/622(2006.01)

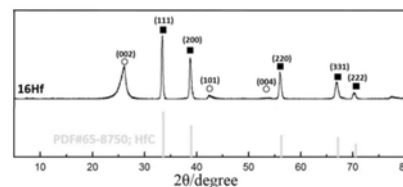
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54)发明名称

一种新型多元单相超高温陶瓷改性碳/碳复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种新型多元单相超高温陶瓷改性碳/碳复合材料及其制备方法,所述的复合材料按体积百分数计含量如下:碳纤维20~45%;热解碳层15~40%;多元单相碳化物 $Hf_xZr_yTi_zC$ 陶瓷相30~55%,其中, $x=0.10\sim 0.65$, $y=0.3\sim 0.65$, $z=0.05\sim 0.25$, $x+y+z=1$;具体包括如下步骤:(1)将碳纤维预制体进行高温热处理后,置于化学气相沉积炉内沉积热解碳层,制备出多孔的碳/碳复合材料;(2)将沉积有热解碳层的碳/碳复合材料置于钎钨钛混合粉上,通过高温熔渗法制备得到 $Hf_xZr_yTi_zC$ 多元单相碳化物超高温陶瓷改性的碳/碳复合材料。



1. 一种新型多元单相超高温陶瓷改性碳/碳复合材料的制备方法,其特征在于:所述的复合材料按体积百分数计含量如下:碳纤维20~45%;热解碳层15~40%;多元单相碳化物 $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{C}$ 陶瓷相30~55%,其中, $x=0.10\sim0.65$, $y=0.3\sim0.65$, $z=0.05\sim0.25$, $x+y+z=1$;具体包括如下步骤:

(1) 将碳纤维预制体进行高温热处理后,置于化学气相沉积炉内沉积热解碳层,制备出多孔的碳/碳复合材料;

(2) 将沉积有热解碳层的碳/碳复合材料置于钪钨钛混合粉上,通过高温熔渗法制备得到 $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{C}$ 多元单相碳化物超高温陶瓷改性的碳/碳复合材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述多元单相碳化物 $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{C}$ 陶瓷相中, $x=0.5$, $y=0.3$, $z=0.2$, $x+y+z=1$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于:所述的碳纤维预制体包括无纬布-网胎叠层针刺碳纤维;高温热处理是将密度为 $0.3\sim0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 的碳纤维预制体置于高温石墨炉中于 $2000\sim2300^\circ\text{C}$ 保温 $1\sim3\text{h}$,其中升温速率为 $5\sim10^\circ\text{C}/\text{min}$,降温速率为 $5\sim8^\circ\text{C}/\text{min}$,当温度降至 1200°C 时,随炉冷却。

4. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于:所述的化学气相沉积法制备多孔的碳/碳复合材料的具体步骤如下:以氢气为载气,以丙烯或者甲烷为碳源气体,在温度为 $950\sim1200^\circ\text{C}$ 、压力为 $0.3\sim3.8\text{Kpa}$ 的条件下进行碳沉积,至碳纤维预制体增重 $0.5\sim0.7\text{g}/\text{cm}^3$;得到含有热解碳层的碳/碳复合材料坯体,所述碳/碳复合材料坯体密度为 $0.8\sim1.6\text{g}/\text{cm}^3$,孔隙率为 $10\%\sim45\%$ 。

5. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于:所述的钪钨钛混合粉是以粒度为微米或亚微米级且纯度 $\geq 98\%$ 的钪粉、钨粉、钛粉,在保护气氛下,进行球磨,球磨介质为乙醇或水,球磨转速 $150\sim600\text{r}/\text{min}$,时间 $12\sim36\text{h}$,球料质量比 $4\sim12:1$,磨球为氧化锆球,球磨结束后取出, $30\sim100^\circ\text{C}$ 烘干得后到钪钨钛混合粉。

6. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于:所述的高温熔渗法制备得到 $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{C}$ 多元单相碳化物超高温陶瓷改性的碳/碳复合材料,是指将沉积有热解碳层的碳/碳复合材料坯体置于钪钨钛混合粉之上,钪钨钛混合粉的质量为复合材料坯体质量的 $1\sim5$ 倍,在真空气氛下,真空度小于等于 $0.1\sim10\text{Pa}$,以 $5\sim30^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 1000°C ,随后充入氩气保护,以 $10\sim50^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $1800\sim2300^\circ\text{C}$,保温 $1\sim2\text{h}$,待保温结束后随炉冷却至室温,制得 $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{C}$ 多元单相碳化物超高温陶瓷改性的碳/碳复合材料。

7. 权利要求1-6任一项所述的制备方法制得的新型多元单相超高温陶瓷改性碳/碳复合材料。

一种新型多元单相超高温陶瓷改性碳/碳复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于碳化物陶瓷技术领域,具体涉及一种新型多元单相超高温陶瓷改性碳/碳复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 超高温陶瓷改性碳/碳复合材料(C/C-UHTCs)是在碳/碳复合材料内部引入超高温陶瓷(UHTCs)所形成的一种新型复合材料,它融合了碳/碳复合材料比强度高、抗热震性能好、高温力学性能优异以及超高温陶瓷抗氧化、耐烧蚀等优异特性,能有效的克服传统碳/碳复合材料易被氧化和超高温陶瓷材料对裂纹和热震敏感等缺陷,是非常理想的热防护材料,有望被广泛应用到航空、航天及核能等领域。

[0003] 目前,超高温陶瓷改性体系主要集中在难熔碳化物、硼化物、氮化物和氧化物的陶瓷体系,Wang Y等人发表文献“Wang Y,Zhu X,Zhang L,et al.Reaction kinetics and ablation properties of C/C-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration[J].Ceramics International,2011,37(4):1277-1283.”报道了一种ZrC改性碳/碳复合材料,该ZrC改性碳/碳复合材料在3000℃,20s的短时烧蚀中具有良好的抗氧化烧蚀性能。Shu-Ping L等人发表文献“Shu-Ping L,Ke-Zhi L,He-Jun L,et al.Effect of HfC on the ablative and mechanical properties of C/C composites[J].Materials Science and Engineering:A,2009,517(1-2):61-67.”报道了一种HfC改性C/C复合材料,在2800℃的烧蚀条件下表现出良好的抗烧蚀性能,王玲玲等人发表文献“王玲玲,张玲,嵇阿琳,等.CVD-SiC涂层的C/C-SiC复合材料的抗烧蚀性能[J].宇航材料工艺,2013(2):78-82.”报道了一种SiC涂层改性C/C-SiC复合材料,该涂层-基体一体化改性C/C复合材料在600s的长时烧蚀实验中表现良好。然而这类二元陶瓷改性体系存在一些不足,主要是二元陶瓷改性组分仅仅在较窄的温度范围内具有较好的热防护作用,如ZrC、HfC在2500℃以下将产生的疏松不连续氧化产物,在强烈的机械剥蚀下易于剥落,无法起到有效的保护作用,对于如纯SiC改性的碳/碳材料,在烧蚀过程,由于原子氧在其氧化物SiO₂玻璃层中的快速扩散而发生活性氧化,导致其长期使用的温度极限在2000℃以内。

[0004] 专利“CN103722823A”报道了一种C/C-SiC-ZrC复合材料,其采用浸渍裂解和反应熔渗两步制备工艺,得到了复合材料具有强度高、耐超高温、抗氧化和抗热震的特点。Liu Y等人发表文献“Liu Y,Fu Q,Wang B,et al.The ablation behavior and mechanical property of C/C-SiC-ZrB₂composites fabricated by reactive melt infiltration [J].Ceramics International,2017,43(8):6138-6147.”报道了一种通过反应熔渗法制备的C/C-SiC-ZrB₂复合材料,这种复合材料在烧蚀过程中可以形成致密的SiO₂-ZrO₂复合玻璃层,有效的保护材料内部免于热化学和热物理侵蚀。

[0005] 最新的研究表明,多元单相碳化物可为抗烧蚀耐氧化C/C-UHTCs复合材料的研制提供一种新选择。多元单相超高温陶瓷是由含两种或多于两种过渡金属元素的简单固溶体

碳化物或硼化物等组成,该材料表现出优于传统二元碳化物陶瓷的抗氧化性能。多元单相超高温陶瓷可以结合多种主元的优异特性:美国内布拉斯加大学林肯分校Yan X等人采用机械合金化法制备了具有单一相面心立方结构的 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ 多元碳化物陶瓷,该碳化物陶瓷具有低的导热系数,热稳定性极佳,在超高温领域有着巨大的应用前景(文献Yan X,Constantin L,Lu Y,et al. $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ high-entropy ceramics with low thermal conductivity[J].Journal of the American Ceramic Society,2018 101:4486-4491.),武汉科技大学Zhou J Y等人发表文献“High-entropy carbide:A novel class of multicomponent ceramics.(doi:10.1016/j.ceramint.2018.08.100)”报道了使用TiC,ZrC,HfC,NbC和TaC等碳化物为原料,采用机械合金化与放电等离子烧结方法制备了具有面心立方结构的(Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C高熵碳化物陶瓷,该碳化物陶瓷抗氧化性能优异,然而这类单纯的多元碳化物陶瓷仍不可避免的存在对裂纹和热震敏感的缺陷,因此借助适当的工艺,将多元超高温陶瓷引入碳/碳复合材料中,制备一种能整合多种碳化物以及碳/碳复合材料优异特性的新型复合材料,将有望实现更优的抗烧蚀性能。

发明内容

[0006] 为了解决现有技术中存在的问题,本发明的目的在于提供了一种新型多元单相超高温陶瓷改性碳/碳复合材料及其制备方法,本发明利用Hf、Zr、Ti的碳化物在一定组成范围内可形成单一相的非化学计量比多元碳化物,且具有稳定的简单面心立方结构(FCC),这种特性使得该种多元单相碳化物相对于传统的二元超高温陶瓷改性体系,可充分发挥多种主元(Hf、Zr、Ti)的协同作用,使得多元单相碳化物 $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{C}$ 兼具多种碳化物熔点高、抗氧化、抗烧蚀的特性,使该复合材料可以在2500~3000℃温度范围中稳定服役。

[0007] 为了实现上述目的,本发明提供了一种新型多元单相超高温陶瓷改性碳/碳复合材料的制备方法,所述的复合材料按体积百分数计含量如下:碳纤维20~45%;热解碳层15~40%;多元单相碳化物 $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{C}$ 陶瓷相30~55%,其中, $x=0.10\sim 0.65$, $y=0.3\sim 0.65$, $z=0.05\sim 0.25$, $x+y+z=1$;具体包括如下步骤:

[0008] (1) 将碳纤维预制体进行高温热处理后,置于化学气相沉积炉内沉积热解碳层,制备出多孔的碳/碳复合材料;

[0009] (2) 将沉积有热解碳层的碳/碳复合材料置于钨钼钛混合粉上,通过高温熔渗法制备得到 $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{C}$ 多元单相碳化物超高温陶瓷改性的碳/碳复合材料。

[0010] 优选的,所述多元单相碳化物 $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{C}$ 陶瓷相中, $x=0.5$, $y=0.3$, $z=0.2$, $x+y+z=1$ 。

[0011] 优选的,所述的碳纤维预制体包括无纬布-网胎叠层针刺碳纤维,高温热处理是将密度为 $0.3\sim 0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 的碳纤维预制体置于高温石墨炉中于2000~2300℃保温1~3h。升温速率为 $5\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$,降温速率为 $5\sim 8^\circ\text{C}/\text{min}$,当温度降至1200℃时,随炉冷却。

[0012] 优选的,所述的化学气相沉积法制备多孔的碳/碳复合材料的具体步骤如下:以氢气为载气,以丙烯或者甲烷为碳源气体,在温度为950~1200℃、压力为0.3~3.8Kpa的条件下进行碳沉积,至碳纤维预制体增重 $0.5\sim 0.7\text{g}/\text{cm}^3$;得到含有热解碳层的碳/碳复合材料坯体,所述碳/碳复合材料坯体密度为 $0.8\sim 1.6\text{g}/\text{cm}^3$,孔隙率为10%~45%。

[0013] 优选的,所述的钪锆钛混合粉是以粒度为微米或亚微米级且纯度 $\geq 98\%$ 的钪粉、锆粉、钛粉,在保护气氛下,进行球磨,球磨介质为乙醇或水,球磨转速 $150\sim 600\text{r/min}$,时间 $12\sim 36\text{h}$,球料质量比 $4\sim 12:1$,磨球为氧化锆球,球磨结束后取出, $30\sim 100^\circ\text{C}$ 烘干得后到钪锆钛混合粉。

[0014] 优选的,所述的高温熔渗法制备得到 $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{C}$ 多元单相碳化物超高温陶瓷改性的碳/碳复合材料,是指将沉积有热解碳层的碳/碳复合材料坯体置于钪锆钛混合粉之上,钪锆钛混合粉的质量为复合材料坯体质量的 $1\sim 5$ 倍,在真空气氛下,真空度小于等于 $0.1\sim 10\text{Pa}$,以 $5\sim 30^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 1000°C ,随后充入氩气保护,以 $10\sim 50^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $1800\sim 2300^\circ\text{C}$,保温 $1\sim 2\text{h}$,待保温结束后随炉冷却至室温,制得 $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{C}$ 多元单相碳化物超高温陶瓷改性的碳/碳复合材料。

[0015] 本发明还提供了上述制备方法制得的新型多元单相超高温陶瓷改性碳/碳复合材料。

[0016] 本发明的原理:

[0017] 本发明制备的 $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{C}$ 多元单相碳化物改性C/C复合材料中超高温陶瓷改性组元 $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{C}$ 为单一相的非化学计量比多元碳化物,且具有稳定的单一面心立方结构(FCC),这种特性使得该种多元单相碳化物相对于传统的二元超高温陶瓷改性体系,可充分发挥多种主元(Hf、Zr、Ti)的协同作用,使得多元单相碳化物 $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{C}$ 兼具多种碳化物熔点高、抗氧化的特性。同时本发明利用合金反应熔渗工艺中Hf、Zr、Ti元素与热解碳反应趋势大小的差异,使得多元碳化物 $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{C}$ 陶瓷相中Hf、Zr、Ti元素呈梯度分布,Hf在靠近陶瓷相与热解碳的界面处富集,而Zr、Ti在远离界面的陶瓷中心区域富集,由于碳化钪($5.6\text{ppm}/^\circ\text{C}$)的热膨胀系数较之碳化锆($7.2\text{ppm}/^\circ\text{C}$)、碳化钛($7.7\text{ppm}/^\circ\text{C}$)更为接近碳基体($1\sim 3.2\text{ppm}/^\circ\text{C}$),这种梯度分布有利于改善复合材料的界面结合以及降低界面热应力,提升复合材料整体的抗热震性能。同时由于Hf、Zr、Ti的氧化物在较宽组成范围内可形成固溶体化合物,在烧蚀过程多元单相碳化物 $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{C}$ 改性组元将生成多元固溶的氧化物 $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{O}_2$,该种多元固溶氧化物融合了 HfO_2 在高温下蒸汽压极低,稳定不易挥发以及 TiO_2 易形成稳定连续的非晶态保护层等优点,在高温氧化烧蚀环境下,通过氧化物中多种主元的协同作用,可生成固相氧化物钉扎液相氧化物的结构,在复合材料表面形成稳定连续的氧化物保护层;此外,氧化产物 $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{O}_2$ 相对传统二元氧化物层(TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2),由于固溶了多种IVB族的元素,使得氧化物中电子浓度增加,阴离子空位减少,从而能降低氧扩散系数。由于多元固溶氧化物 $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{O}_2$ 较强的阻隔热流的能力,氧化物层内部存在一个可观的温度梯度,烧蚀过程中,在氧化物-碳化物陶瓷相界面处将形成由非晶碳组织和氧化物纳米晶构成的中间层,这种中间层具有极佳的氧阻挡能力,进一步提升了氧化膜整体的氧阻挡能力,为复合材料提供持续的抗氧化、抗烧蚀能力,使该复合材料可以在 $2500\sim 3000^\circ\text{C}$ 温度范围中稳定服役。

[0018] 与现有技术相比,本发明具有以下优势:

[0019] (1) 制备工艺简便可靠,周期短,可重复性高,通过组分与制备工艺的协同作用,仅需要一次反应熔渗处理即可得到元素梯度分布的多元单相碳化物改性碳/碳复合材料。

[0020] (2) 通过在碳/碳复合材料坯体中引入一种新型多元单相碳化物,在避免了多相陶瓷体系和多层陶瓷涂层体系中不同相和涂层之间的热膨胀系数易失配这一缺点的同时兼

具了多种碳化物陶瓷的优点。

[0021] (3)通过在C/C复合材料坯体中引入一种新型多元单相碳化物,充分发挥了Hf、Zr、Ti多种主元的协同作用,在氧化或高温烧蚀过程中可形成具有相对较低氧透过率且稳定连续的固溶体氧化保护层,实现较好的抗氧化烧蚀、抗热震效果。

附图说明

[0022] 图1为实施例2制得的多元单相超高温陶瓷改性碳/碳复合材料的X射线衍射图谱。

[0023] 图2为实施例2制得的多元单相超高温陶瓷改性碳/碳复合材料的透射电镜高分辨照片及衍射斑点。

[0024] 图3为实施例2制得的多元单相超高温陶瓷改性碳/碳复合材料的扫描电镜图。

[0025] 图4为实施例2制得的多元单相超高温陶瓷改性碳/碳复合材料中碳化物陶瓷相电子探针元素面扫描图。

[0026] 图5为实施例2制得的多元单相超高温陶瓷改性碳/碳复合材料的宏观烧蚀照片。

[0027] 图6为实施例2制得的多元单相超高温陶瓷改性碳/碳复合材料烧蚀表面的EDS能谱分析面扫图。

[0028] 图7为实施例2制得的多元单相超高温陶瓷改性碳/碳复合材料的烧蚀截面的扫描电镜图以及电子探针元素面扫描图。

[0029] 图8为实施例2制得的多元单相超高温陶瓷改性碳/碳复合材料的烧蚀后氧化物层透射电镜照片。

[0030] 图9为实施例2制得的多元单相超高温陶瓷改性碳/碳复合材料的烧蚀后氧化物-碳化物界面处中间层的透射电镜照片。

[0031] 从图1可见实施例2制得的材料中除碳基体的衍射峰外,含Hf、Zr、Ti、C的多元单相碳化物陶瓷相呈现出典型的HfC衍射峰。

[0032] 从图2可见多元单相超高温陶瓷 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{C}$ 的高分辨照片及衍射斑点相具有碳化物单一相面心立方结构(FCC),与前述XRD结果相互印证,可以判断其具有稳定的FCC单相结构。

[0033] 从图3可见多元单相超高温陶瓷 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{C}$ 作为主要基体相均匀地分布在C/C骨架中且碳化物陶瓷相与碳基体结合紧密。

[0034] 从图4可见实施例2制得的材料中陶瓷相内Hf、Zr、Ti、C四种元素在单相碳化物呈梯度分布,由于碳化钨($5.6\text{ppm}/^\circ\text{C}$)的热膨胀系数较之碳化锆($7.2\text{ppm}/^\circ\text{C}$)、碳化钛($7.7\text{ppm}/^\circ\text{C}$)更为接近碳基体($1\sim 3.2\text{ppm}/^\circ\text{C}$),这种梯度分布有利于改善复合材料的界面结合以及降低界面热应力,提升复合材料整体的抗热震性能。。

[0035] 从图5可见烧蚀后复合材料表面完整,无明显烧蚀凹坑,表现出较为优异的抗烧蚀性能。

[0036] 从图6可见烧蚀后形成的氧化层中元素分布均匀,说明多元单相超高温陶瓷 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{C}$ 在氧化烧蚀过程中可以形成多元固溶氧化物。

[0037] 从图7a可见烧蚀后复合材料形成的氧化层较为致密,空隙较少且无明显裂纹,氧化层和未氧化的碳化物结合紧密,且在氧化物-碳化物界面处存在一个中间层,电子探针元素分析结果(图7b,c,d,e)显示中间层同时含有氧元素和碳元素。

[0038] 从图8可见固溶氧化物晶粒镶嵌非晶态氧化物的结构,说明在烧蚀过程出现了固相氧化物钉扎液相氧化物的现象,有利于形成稳定连续的氧化物保护层。

[0039] 从图9可见在氧化物-碳化物陶瓷相界面处形成了含非晶碳组织和氧化物纳米晶的中间层。

具体实施方式

[0040] 下面对本发明进一步作详细说明,所述是对本发明的解释而非限定。

[0041] 实施例1

[0042] 步骤一:将密度为 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的无纬布-网胎叠层针刺碳纤维预制体置于高温石墨炉中于 2100°C 保温1h,升温速率为 $6^\circ\text{C}/\text{min}$,降温速率为 $6^\circ\text{C}/\text{min}$,当温度降至 1200°C 时,随炉冷却;

[0043] 步骤二:采用化学气相沉积工艺对步骤一所得的无纬布-网胎叠层针刺碳纤维进一步碳沉积增密,制备出多孔碳/碳复合材料,所得多孔碳/碳复合材料坯体密度为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$,孔隙率为25%;

[0044] 步骤三:以粒度为微米或亚微米级且纯度 $\geq 98\%$ 的钪粉、锆粉、钛粉,按照原子比 $\text{Hf}:\text{Zr}:\text{Ti}=0.3:0.45:0.25$ 混合配制,在氩气气氛的保护下,进行球磨,球磨介质为乙醇,球磨转速300转/分钟,时间12h,球料质量比6:1,磨球为氧化锆球,球磨结束后取出, 80°C 烘干得后到钪锆钛混合粉;

[0045] 步骤四:将步骤二所得多孔碳/碳复合材料坯体置于钪锆钛混合粉之上,钪锆钛混合粉的质量为多孔碳/碳复合材料坯体质量的5倍,在真空气氛下,真空度为5Pa,以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 1000°C ,随后充入氩气保护,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 2000°C ,保温1h,待保温结束后随炉冷却至室温,取出所得 $\text{Hf}_{0.3}\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.25}\text{C}$ 多元单相碳化物超高温陶瓷改性的碳/碳复合材料。所得复合材料在 2500°C 氧乙炔焰烧蚀测试中线烧蚀率为 $-2.3\mu\text{m}/\text{s}$,质量烧蚀率 $1.6\text{mg}/\text{s}$ 。

[0046] 实施例2

[0047] 步骤一:将密度为 $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 的无纬布-网胎叠层针刺碳纤维预制体置于高温石墨炉中于 2200°C 保温2h,升温速率为 $8^\circ\text{C}/\text{min}$,降温速率为 $6^\circ\text{C}/\text{min}$,当温度降至 1000°C 时,随炉冷却;

[0048] 步骤二:采用化学气相沉积工艺对步骤一所得的无纬布-网胎叠层针刺碳纤维进一步碳沉积增密,制备出多孔碳/碳复合材料,所得多孔碳/碳复合材料坯体密度为 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$,孔隙率为15%;

[0049] 步骤三:以粒度为微米或亚微米级且纯度 $\geq 98\%$ 的钪粉、锆粉、钛粉,按照原子比 $\text{Hf}:\text{Zr}:\text{Ti}=0.5:0.3:0.2$ 混合配制,在氩气气氛的保护下,进行球磨,球磨介质为乙醇,球磨转速350转/分钟,时间15h,球料质量比5:1,磨球为氧化锆球,球磨结束后取出, 80°C 烘干得后到钪锆钛混合粉;

[0050] 步骤四:将步骤二所得多孔碳/碳复合材料坯体置于钪锆钛混合粉之上,钪锆钛混合粉的质量为多孔碳/碳复合材料坯体质量的5倍,在真空气氛下,真空度为5Pa,以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 1000°C ,随后充入氩气保护,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 2100°C ,保温1h,待保温结束后随炉冷却至室温,取出所得 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{C}$ 多元单相碳化物超高温陶瓷改性的

碳/碳复合材料,所得复合材料在2500℃氧乙炔焰烧蚀测试中线烧蚀率为 $-2.5\mu\text{m/s}$,质量烧蚀率 1.8mg/s ,在3000℃氧乙炔焰烧蚀测试中线烧蚀率为 $5.0\mu\text{m/s}$,质量烧蚀率 0mg/s 。

[0051] 对比例1

[0052] 步骤一:将密度为 0.7g/cm^3 的无纬布-网胎叠层针刺碳纤维预制体置于高温石墨炉中于2200℃保温2h,升温速率为 8°C/min ,降温速率为 6°C/min ,当温度降至1000℃时,随炉冷却;

[0053] 步骤二:采用化学气相沉积工艺对步骤一所得的无纬布-网胎叠层针刺碳纤维进一步碳沉积增密,制备出多孔碳/碳复合材料,所得多孔碳/碳复合材料坯体密度为 1.2g/cm^3 ,孔隙率为15%;

[0054] 步骤三:以粒度为微米或亚微米级且纯度 $\geq 98\%$ 的钪粉、锆粉、钛粉,按照原子比 $\text{Hf}:\text{Zr}:\text{Ti}=0.1:0.1:0.8$ 混合配制,在氩气气氛的保护下,进行球磨,球磨介质为乙醇,球磨转速350转/分钟,时间15h,球料质量比5:1,磨球为氧化锆球,球磨结束后取出,80℃烘干得后到钪锆钛混合粉;

[0055] 步骤四:将步骤二所得多孔碳/碳复合材料坯体置于钪锆钛混合粉之上,钪锆钛混合粉的质量为多孔碳/碳复合材料坯体质量的5倍,在真空气氛下,真空度为5Pa,以 15°C/min 的速率升温至1000℃,随后充入氩气保护,以 20°C/min 的速率升温至2100℃,保温1h,待保温结束后随炉冷却至室温,取出所得 $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{C}$ 多相碳化物改性的碳/碳复合材料,无法形成单一相的多元碳化物 $\text{Hf}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{C}$ 改性相。

[0056] 对比例2

[0057] 步骤一:将密度为 0.7g/cm^3 的无纬布-网胎叠层针刺碳纤维预制体置于高温石墨炉中于2200℃保温2h,升温速率为 8°C/min ,降温速率为 6°C/min ,当温度降至1000℃时,随炉冷却;

[0058] 步骤二:采用化学气相沉积工艺对步骤一所得的无纬布-网胎叠层针刺碳纤维进一步碳沉积增密,制备出多孔碳/碳复合材料,所得多孔碳/碳复合材料坯体密度为 1.2g/cm^3 ,孔隙率为15%;

[0059] 步骤三:以粒度为微米或亚微米级且纯度 $\geq 98\%$ 的硅粉、锆粉、钛粉,按照原子比 $\text{Si}:\text{Zr}:\text{Ti}=0.5:0.3:0.2$ 混合配制,在氩气气氛的保护下,进行球磨,球磨介质为乙醇,球磨转速350转/分钟,时间15h,球料质量比5:1,磨球为氧化锆球,球磨结束后取出,80℃烘干得后到硅锆钛混合粉;

[0060] 步骤四:将步骤二所得多孔碳/碳复合材料坯体置于硅锆钛混合粉之上,硅锆钛混合粉的质量为多孔碳/碳复合材料坯体质量的5倍,在真空气氛下,真空度为5Pa,以 15°C/min 的速率升温至1000℃,随后充入氩气保护,以 20°C/min 的速率升温至2100℃,保温1h,待保温结束后随炉冷却至室温,取出所得 $\text{Si}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{C}$ 改性的碳/碳复合材料,无法形成单一相的多元碳化物 $\text{Si}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{C}$ 改性相。

[0061] 对比例3

[0062] 步骤一:将密度为 0.7g/cm^3 的无纬布-网胎叠层针刺碳纤维预制体置于高温石墨炉中于2200℃保温2h,升温速率为 8°C/min ,降温速率为 6°C/min ,当温度降至1000℃时,随炉冷却;

[0063] 步骤二:采用化学气相沉积工艺对步骤一所得的无纬布-网胎叠层针刺碳纤维进

一步碳沉积增密,制备出多孔碳/碳复合材料,所得多孔碳/碳复合材料坯体密度为 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$,孔隙率为15%;

[0064] 步骤三:以粒度为微米或亚微米级且纯度 $\geq 98\%$ 的铅粉、锆粉、钛粉,按照原子比 $\text{Zr}:\text{Ti}=0.8:0.2$ 混合配制,在氩气气氛的保护下,进行球磨,球磨介质为乙醇,球磨转速350转/分钟,时间15h,球料质量比5:1,磨球为氧化锆球,球磨结束后取出,80℃烘干得后到锆钛混合粉;

[0065] 步骤四:将步骤二所得多孔碳/碳复合材料坯体置于锆钛混合粉之上,锆钛混合粉的质量为多孔碳/碳复合材料坯体质量的5倍,在真空气氛下,真空度为5Pa,以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 1000°C ,随后充入氩气保护,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 2100°C ,保温1h,待保温结束后随炉冷却至室温,取出所得两相碳化物超高温陶瓷改性的碳/碳复合材料。所得复合材料在 2500°C 氧乙炔焰烧蚀测试中线烧蚀率为 $2.0\mu\text{m}/\text{s}$,质量烧蚀率 $2.3\text{mg}/\text{s}$,在 3000°C 氧乙炔焰烧蚀测试中线烧蚀率为 $16.0\mu\text{m}/\text{s}$,质量烧蚀率 $4.3\text{mg}/\text{s}$,由于缺少Hf这一组元,样品在 $2500^\circ\text{C}/3000^\circ\text{C}$ 抗烧蚀性能明显不如Hf-Zr-Ti-C四元体系。

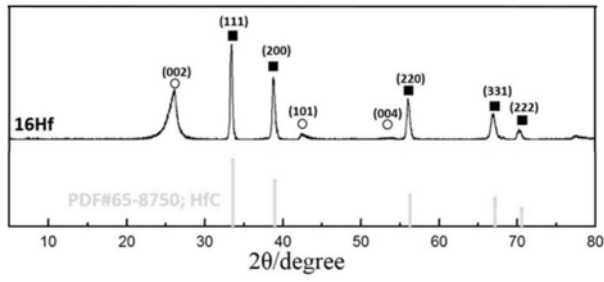


图1

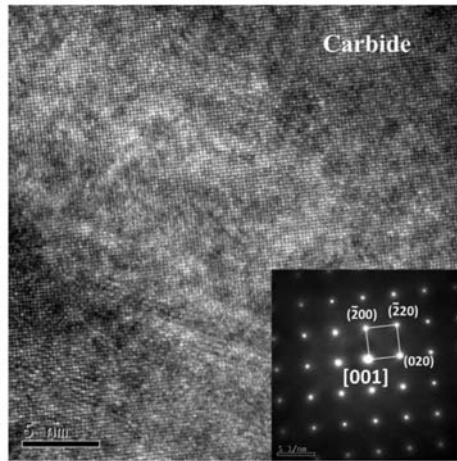


图2

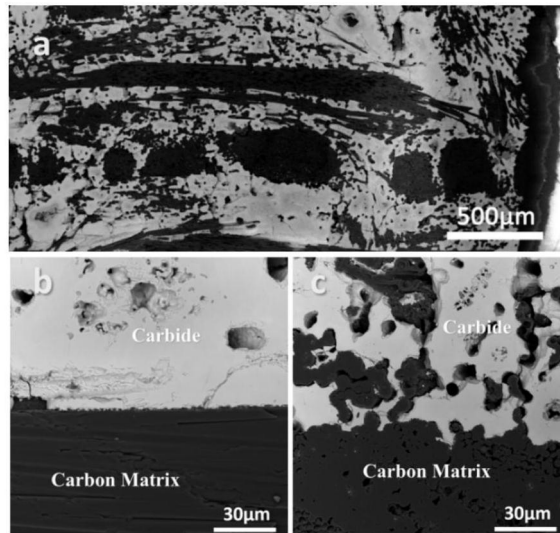


图3

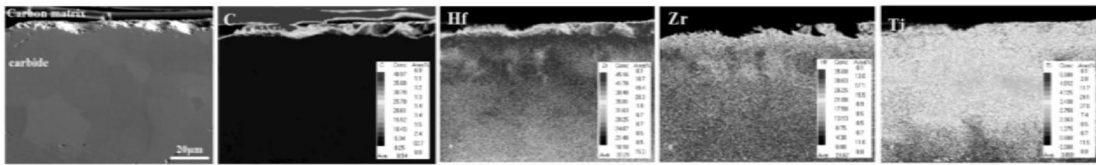


图4

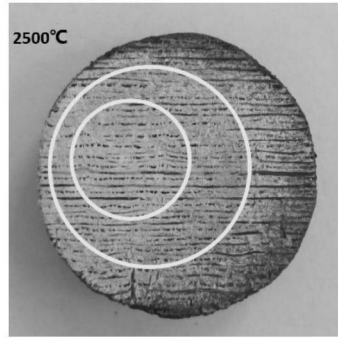


图5

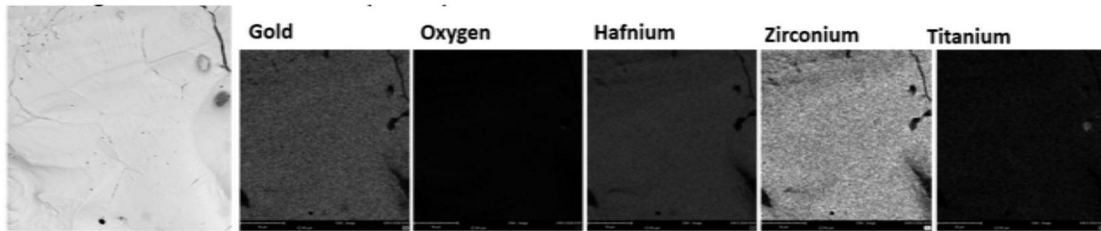


图6

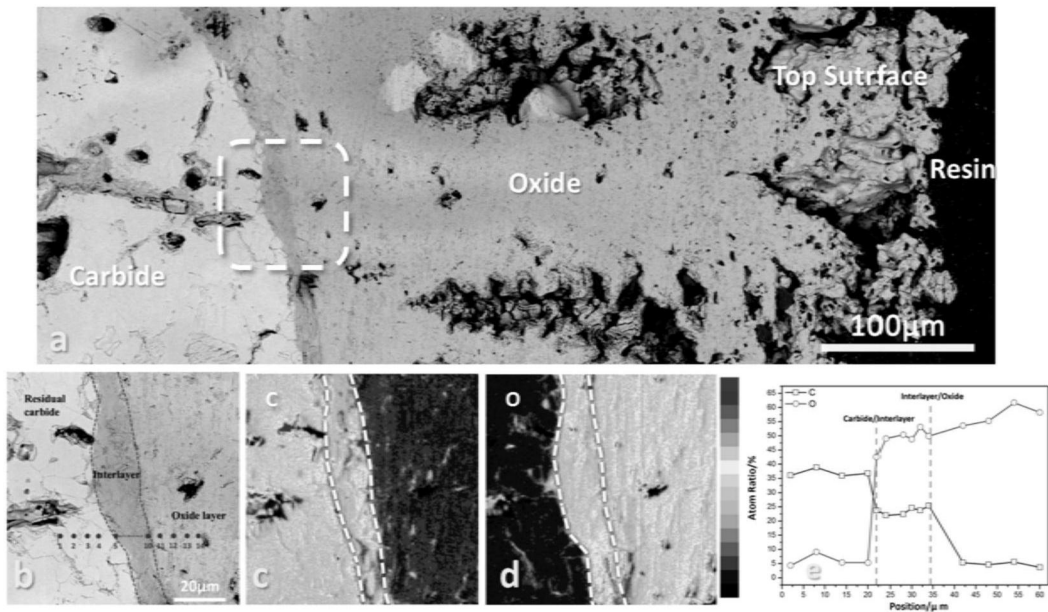


图7

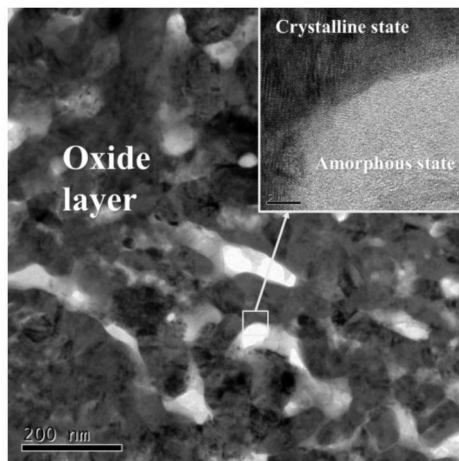


图8

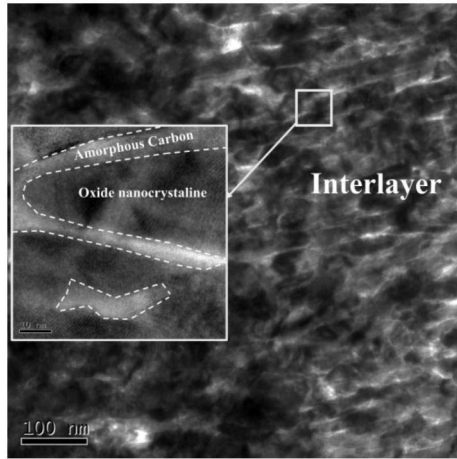


图9