

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 1 月 13 日 (13.01.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/007377 A1

(51) 国际专利分类号:

C04B 35/80 (2006.01) *C04B 35/565* (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01) *C22C 47/00* (2006.01)
C04B 35/01 (2006.01) *B29C 70/06* (2006.01)
C04B 35/14 (2006.01)

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/070325

(22) 国际申请日: 2021 年 1 月 5 日 (05.01.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202010683522.1 2020 年 7 月 9 日 (09.07.2020) CN

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(71) 申请人: 南京航空航天大学 (NAN-
JING UNIVERSITY OF AERONAUTICS AND AST-
RONAUTICS) [CN/CN]; 中国江苏省南京市江宁
区将军大道 29 号, Jiangsu 210016 (CN)。

(72) 发明人: 陈照峰 (CHEN, Zhaofeng); 中国江苏省南
京市江宁区将军大道 29 号, Jiangsu 210016 (CN)。
肖七巧 (XIAO, Qiqiao); 中国江苏省南京市江宁
区将军大道 29 号, Jiangsu 210016 (CN)。 缪云
良 (MIAO, Yunliang); 中国江苏省南京市江宁
区将军大道 29 号, Jiangsu 210016 (CN)。

(74) 代理人: 北京高沃律师事务所 (BEIJING GAOWO
LAW FIRM); 中国北京市海淀区彩和坊路 11
号 6 层 602 室, Beijing 100080 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL ENHANCED BY MIXED WOVEN FIBER PREFORM AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种混编纤维预制体增强的复合材料及其制备方法

(57) Abstract: A composite material enhanced by a mixed woven fiber preform, consisting of a fiber preform, a composite material interface, and a matrix. The fiber preform is a three-dimensional fabric mixed and woven out of 2-5 types of high-performance inorganic fiber. The matrix is made of a resin, a light alloy, a carbon, and a ceramic. The preparation method of said composite material comprises: preparing a ceramic slurry, impregnating a fiber bundle, weaving the fiber, forming a preform with a three-dimensional integrated structure, heat treating the preform, preparing the interface, and preparing the matrix.

(57) 摘要: 一种混编纤维预制体增强的复合材料, 由纤维预制体、复合材料界面以及基体组成, 其中纤维预制体是由 2~5 种高性能无机纤维混编而成的三维立体织物, 基体为树脂、轻合金、碳和陶瓷。该复合材料的制备方法包括: 制备陶瓷浆料、纤维束浸浆处理、纤维编织、三维整体结构预制体成型、预制体热处理、界面制备和基体制备。

WO 2022/007377 A1

一种混编纤维预制体增强的复合材料及其制备方法

本申请要求于 2020 年 07 月 09 日提交中国专利局、申请号为 202010683522.1、发明名称为“一种混编纤维预制体增强的复合材料及其
5 制备方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本发明涉及一种复合材料及其制备方法，尤其涉及一种混编纤维预制
10 体增强的复合材料及其制备方法。

背景技术

连续纤维高性能高强度赋予其增强的复合材料轻质、高强、多功能等众多优点，是当前材料领域内最具应用潜力的材料之一，但是受限于复合材料内部结构和纤维种类的单一性，其应用范围受到一定限制。因此，通
15 过复合材料纤维增强体的结构设计，开发结构强度和功能一体化的混编纤维预制体及复合材料十分必要。

纤维预制体作为复合材料的增强结构，外部载荷经由基体传递到纤维上，纤维预制体是复合材料结构强度的重要保证。传统条件下，纤维预制体由单种纤维组成，通常会存在增强效果有限、成本较高、功能单一的问题，使用混编纤维预制体可以有效地解决上述问题，同时可通过纤维和基
20 体的选择进一步满足对耐高温、防隔热、吸波等功能的需求。

申请公告号为 CN206173595U 的中国实用新型专利公告了一种芳纶纤维混编织物，总共包含四层结构，从上到下层叠铺设，分别为：0°方向的玻纤经纱层、-45°方向的芳纶层、+45°方向的芳纶层以及底层的表面毡，
25 上述四层结构顺序铺放，然后利用缝编线缝合在一起，组成芳纶纤维混编织物。该实用新型专利将玻璃纤维与芳纶纤维进行混编，得到的混编织物解决了单一的玻璃钢复合材料刚性大而韧性不足、耐冲击性差的问题，同时在强度方面得到了大幅度的增加。

申请公告号为 CN106868676B 的中国发明专利公开了一种三维混编聚酰亚胺纤维增强聚甲醛复合材料及其制备方法。该发明将聚酰亚胺纤维
30

与聚甲醛纤维制成包覆纱，再进行编织得到三维混编织物，混编织物经模压制成复合材料。该方法工艺简单，可制备不同结构的聚酰亚胺纤维增强聚甲醛复合材料，保证增强纤维获取有效长度、得到充分浸渍、在基体内均匀分散，纤维添加量极高，最大程度发挥纤维对聚甲醛强度、模量的改善效果。

申请公开号为 CN110845826A 的中国发明专利公开了一种基于蚕丝的抗冲击混杂纤维复合材料的制备方法，步骤如下：挑选桑/柞蚕丝织物与碳纤维/亚麻纤维织物；层内混编织物的编织；增强体织物的预处理；手糊+热压成型工艺及真空树脂传递模塑成型工艺制备混杂纤维织物增强环氧树脂复合材料。该发明制备工艺简易，最终成品性能稳定性高，可提升碳纤维复合材料的断裂韧性和冲击韧性，是一种具有应用前景的抗冲击复合材料。

目前，由于所研究的纤维预制体多为有机纤维组成，纤维柔性大，纺织性能好，工艺简单，对高性能的无机纤维混编预制体产品缺乏。此外，对于混编纤维预制体增强的复合材料，当前研究以树脂基复合材料的力学性能为主，对陶瓷、金属基体以及复合材料的耐高温、耐烧蚀、吸波等性能研究较少，所以，开发高性能无机纤维混编纤维预制体增强复合材料有重要的应用价值。

发明内容

为解决上述问题，本发明提出一种混编纤维预制体增强的复合材料，对现有的混编纤维预制体的组成和结构进行了改进，从而克服现有材料及技术的缺点。

为实现上述目的，本发明提供一种混编纤维预制体增强的复合材料，由纤维预制体、复合材料界面以及基体组成，所述纤维预制体为由 2~5 种纤维编织而成的三维立体织物，所述纤维预制体中纤维体积分数为 35%~65%，预制体中单种纤维的体积分数为 5%~60%，预制体中纤维布或毡的层数为 2~5 层，各层厚度 0.5~50mm，层与层之间通过针刺缝合、树脂粘结、加纱引纱和浅交弯联方式形成三维整体结构，纤维在编织过程中采用织机边撑织造；透波复合材料外层为石英纤维，内层为高硅氧纤维或玻璃纤维；吸波复合材料外层为氧化物纤维，中间层为碳化硅纤维，内

层为碳纤维；高温结构材料外层为碳化硅纤维，内层为碳纤维；1400℃以下隔热复合材料外层为碳化硅纤维，中间层依次为碳纤维、氧化铝纤维，内层为玻璃纤维；1400℃以上耐热复合材料外层为碳纤维，中间层依次为碳化硅纤维、氧化铝纤维、石英纤维，内层为高硅氧纤维；采用的纤维布或毡由1~3种纤维与0~3种陶瓷粉体组成，纤维布或毡中陶瓷粉体体积分数为0~30%，陶瓷粉体中粘结剂体积分数为0~5%，所述陶瓷粉体为碳化硅、碳化硼、碳化锆、碳化钽、碳化钨、氮化硅、氮化硼、氧化硅、氧化钙、氧化钇、氧化锆和氧化铝，所述界面为富勒烯、石墨烯、热解碳、碳化硅、氮化硼和氧化物界面，所述基体材料为树脂、轻合金、碳和陶瓷。

上述混编纤维预制体增强的复合材料的制备方法采用以下顺序步骤：

步骤1，制备陶瓷浆料，调整浆料Zeta电位，球磨形成稳定悬浮液；

步骤2，将纤维束在陶瓷浆料中浸渍，然后从浆料中拉出，保持纤维束中陶瓷含量；

步骤3，将纤维浸渍料缠绕、铺层、编织成二维布，或三维薄壁结构，纤维在编织过程中采用织机边撑织造；

步骤4，将不同纤维种类的二维布叠加，或不同纤维的三维薄壁结构嵌套；

步骤5，层与层之间针刺缝合、树脂粘结、加纱引纱和浅交弯联方式形成三维整体结构预制体；

步骤6，对预制体真空或惰性气氛下300~1000℃处理；

步骤7，对预制体制备界面；

步骤8，通过先驱体浸渍热解制备陶瓷基体，得到陶瓷基复合材料；通过树脂传递模塑浸渍制备树脂基体，得到树脂基复合材料；通过真空压力浸渍制备合金基体，得到金属基复合材料。

与现有材料及技术相比，本发明具有如下有益效果：（1）有效解决编织过程纤维易产生毛丝的问题，提高纤维的可编织性；（2）混编纤维预制体整体性好，层间结合强度高，不易分层；（3）复合材料致密化周期短，纤维损伤小结构强度高，实现结构功能一体化；（4）结构上多层设计减小了高价格纤维的使用量。

具体实施方式

下面结合具体实施例,进一步阐明本发明,应理解这些实施例仅用于说明本发明而不用来限制本发明的范围,在阅读了本发明之后,本领域技术人员对本发明的各种等价形式的修改均落于本申请所附权利要求所限定。

实施例 1

一种混编纤维预制体增强的复合材料,由纤维预制体、复合材料界面以及基体组成,所述纤维预制体由 3 种纤维编织而成的三维立体织物,纤维预制体中纤维体积分数为 35%,纤维预制体中纤维布层数为 3 层,层与层之间通过加纱引纱的方式形成三维整体结构,纤维在编织过程中采用织机边撑织造;所述纤维预制体为吸波复合材料:外层为玻璃纤维透波层,玻璃纤维体积分数为 10%,厚度为 5mm,采用平纹组织,其阻抗约为 400Ω,中间层为碳化硅纤维损耗层,碳化硅纤维的体积分数为 15%,厚度为 3mm,采用平纹组织,电阻率为 1~10Ω·cm,介电损耗正切值为 0.6,内层为碳纤维反射层,碳纤维体积分数为 10%,厚度为 0.8mm,织物组织为缎纹组织,电阻率<0.5Ω·cm,从外至里,各层阻抗逐渐递减;采用的中间层纤维布由碳化硅纤维与碳化硅陶瓷粉体组成,纤维布中陶瓷粉体体积分数为 5%,陶瓷粉体中粘结剂体积分数为 2%,采用的界面为二氧化硅界面,基体材料为二氧化硅。

上述混编纤维预制体增强的复合材料的制备方法采用以下顺序步骤:

步骤 1,制备碳化硅陶瓷浆料,调整浆料 Zeta 电位至 50mV,球磨形成稳定悬浮液;

步骤 2,将玻璃纤维纤维束、碳化硅纤维束、碳纤维束在陶瓷浆料中浸渍,然后从浆料中拉出,保持纤维束中陶瓷含量,80℃保温 10 小时干燥;

步骤 3,将玻璃纤维编织成二维平纹布、将碳化硅纤维编织成二维平纹布、将碳纤维编织成二维 2/2 缎纹布,纤维在编织过程中采用织机边撑织造,编织过程中经纱密度为 6.0 根/cm,其中在编织碳化硅纤维布时加入碳化硅陶瓷粉,陶瓷粉末的面密度为 200g/m²;

步骤 4,将得到的玻璃纤维布、碳化硅纤维布、碳纤维布依次叠加;

步骤 5,层与层之间通过加纱引纱方式形成三维整体结构预制体;

步骤 6, 对预制体真空下 700℃处理, 保温 1 小时;

步骤 7, 以硅溶胶为先驱体, 外加压力 0.5MPa 进行真空浸渍, 在 90℃保温 12 小时脱水凝胶化, 750℃保温 2 小时进行热处理, 制备二氧化硅界面;

5 步骤 8, 通过硅溶胶浸渍制备碳化硅陶瓷基体, 操作步骤同步骤 7, 重复浸渍 12 个周期, 得到陶瓷基复合材料。

制备的上述复合材料在 8.2-18.0GHz 频段电磁波的介电损耗正切值为 0.3~0.6, 表 1 为材料的具体吸波性能和力学性能参数, 在 X 波段的最高反射率可达 -20.1dB, 复合材料的弯曲强度可达 301MPa, 由于吸波性能和
10 弯曲强度表现优异, 在结构吸波领域有重要应用价值。

表 1 混编纤维预制体增强的碳化硅陶瓷基吸波材料的吸波性能和力学性能

Rmin/dB	EAB/GHz	弯曲强度/MPa
-20.1	5.9	301

实施例 2

15 一种混编纤维预制体增强的复合材料, 由纤维预制体、复合材料界面以及基体组成, 所述纤维预制体由 2 种纤维编织而成的三维立体织物, 预制体中纤维体积分数为 45%, 纤维预制体中纤维布的层数为 2 层, 层与层之间通过针刺缝合方式形成三维整体结构, 纤维在编织过程中采用织机边撑织造; 纤维预制体为高温结构材料: 外层为碳化硅纤维, 纤维预制体
20 中碳化硅纤维体积分数 15%, 厚度为 8mm, 内层为碳纤维, 碳纤维的体积分数为 20%, 厚度为 12mm; 采用的纤维布分别由碳化硅纤维、碳纤维与 1 种陶瓷粉体组成, 纤维布中陶瓷粉体体积分数为 3%, 陶瓷粉体中粘结剂体积分数为 1%, 采用的陶瓷粉体为碳化硅, 界面为热解碳界面, 基体材料为碳化硅陶瓷。

25 上述混编纤维预制体增强的复合材料的制备方法采用以下顺序步骤:

步骤 1, 制备碳化硅陶瓷浆料, 调整浆料 Zeta 电位至 60mV, 球磨形成稳定悬浮液;

步骤 2, 将碳化硅和碳纤维的纤维束在碳化硅陶瓷浆料中浸渍, 然后

从浆料中拉出，保持纤维束中陶瓷含量，70℃保温 12 小时干燥；

步骤 3，将处理过的碳纤维和碳化硅纤维浸渍料编织成三维薄壁结构，织物类型为浅交弯联织物，纤维在编织过程中采用织机边撑织造，在编织过程中加入碳化硅陶瓷粉末，其中碳化硅粉末的面密度为 225g/m²；

5 步骤 4，将碳纤维和碳化硅纤维的三维薄壁结构嵌套；

步骤 5，嵌套的预制体的层与层之间通过针刺缝合方式形成三维整体结构预制体；

步骤 6，对预制体真空 1000℃处理 1 小时；

10 步骤 7，通过化学气相沉积制备热解碳界面，使用的气源为丙烯，稀释气体为氮气，系统总压为 10kPa，P_{N2}/P_{C3H6} 为 2: 1，沉积温度 900℃，沉积时间 2 小时。

步骤 8，通过先驱体浸渍热解制备碳化硅陶瓷基体，以聚碳硅烷为先驱体、二甲苯为溶剂制备先驱体溶液，真空浸渍，然后 1000℃热解 1 小时，重复浸渍热解 11 个周期，得到陶瓷基复合材料。

15 制备的上述复合材料的密度低于 2.6g/cm³，耐高温性能好，高达 1200℃，高温下抗弯强度可达 280MPa，抗氧化性能优异。

实施例 3

一种混编纤维预制体增强的复合材料，由纤维预制体、复合材料界面以及基体组成，所述纤维预制体由 5 种纤维编织而成的三维立体织物，纤维预制体中纤维的体积分数为 65%，纤维预制体中纤维布的层数为 5 层，各层的厚度为 10~50mm，层与层之间通过树脂粘结形成三维整体结构，纤维在编织过程中采用织机边撑织造；所述纤维预制体为 1400℃以上防热复合材料：外层为碳纤维，碳纤维的体积分数为 15%，厚度为 10mm；中间层依次为碳化硅纤维、氧化铝纤维、石英纤维，各纤维的体积分数分别为 10%、10%、10%，厚度分别为 8mm、8mm、8mm，内层为高硅氧纤维，高硅氧纤维的体积分数为 20%，厚度为 10mm；采用的纤维布由 1 种纤维与 0 或 1 种陶瓷粉体组成，纤维布中陶瓷粉体的体积分数为 5%，陶瓷粉体中粘结剂的体积分数为 3%，其中碳化硅纤维层中添加氮化硅陶瓷粉，氧化铝纤维、石英纤维、高硅氧纤维添加氧化铝陶瓷粉，所述界面为碳化硅界面，所述基体材料为陶瓷。

20

25

30

上述混编纤维预制体增强的复合材料的制备方法采用以下顺序步骤：

步骤 1，制备氮化硅陶瓷浆料，调整浆料 Zeta 电位至 30mV，球磨形成稳定悬浮液；

步骤 2，将碳纤维束、碳化硅纤维束、氧化铝纤维束、石英纤维束、高硅氧纤维束在陶瓷浆料中浸渍，然后从浆料中拉出，保持纤维束中陶瓷含量，80℃干燥 12 小时；

步骤 3，将得到的各纤维浸渍料编织成三维薄壁结构，纤维在编织过程中采用织机边撑织造，其中碳纤维、碳化硅的经纱密度为 6.0 根/cm，在编织过程中加入氮化硅陶瓷粉，陶瓷粉末面密度为 200g/m²，氧化铝纤维、石英纤维、高硅氧纤维的经纱密度为 8.0 根/cm，在编织过程中加入氧化铝粉末，陶瓷粉末的面密度为 180g/m²；

步骤 4，将得到的碳纤维、碳化硅纤维、氧化铝纤维、石英纤维、高硅氧纤维的三维薄壁结构依次按顺序嵌套；

步骤 5，层与层之间通过树脂粘结方式形成三维整体结构预制体；

步骤 6，对预制体在氩气气氛下 700℃处理 1 小时；

步骤 7，通过化学气相沉积制备碳化硅界面，以四氯硅烷和甲烷为源物质，沉积温度为 500℃，沉积时间 1 小时；

步骤 8，对于外层碳纤维，通过化学气相沉积制备碳基体，对于剩下的各层，采用硅溶胶浸渍制备二氧化硅基体，所选用的硅溶胶粒径为 10~30nm，溶胶内加入玻璃空心微球或酚醛玻璃微球，微球含量<10%，85℃保温 10 小时脱水凝胶化，然后 750℃保温 1 小时进行热处理，重复浸渍热解 10 个周期，得到陶瓷基复合材料。

制备的上述复合材料使用温度可达 1400℃，材料的热膨胀系数小于 4.5×10⁻⁶/℃，热导率小于 40W/m·K，耐烧蚀性能好，从防热层到隔热层内外层温差高于 700℃，有效实现防热与隔热一体化。

上述仅为本发明的具体实施方式，但本发明的设计构思并不局限于此，凡利用此构思对本发明进行非实质性的改动，均应属于侵犯本发明保护的范畴的行为。但凡是未脱离本发明技术方案的内容，依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何形式的简单修改、等同变化与改型，仍属于本发明技术方案的保护范围。

权 利 要 求

1.一种混编纤维预制体增强的复合材料,由纤维预制体、复合材料界面以及基体组成,其特征在于,所述纤维预制体为由2~5种纤维编织而成的三维立体织物,所述纤维预制体中纤维体积分数为35%~65%,预制体中单种纤维的体积分数为5%~60%,预制体中纤维布或毡的层数为2~5层,各层厚度0.5~50mm,层与层之间通过针刺缝合、树脂粘结、加纱引纱和浅交弯联方式形成三维整体结构,纤维在编织过程中采用织机边撑织造;

透波复合材料外层为石英纤维,内层为高硅氧纤维或玻璃纤维;

吸波复合材料外层为氧化物纤维,中间层为碳化硅纤维,内层为碳纤维;

高温结构材料外层为碳化硅纤维,内层为碳纤维;

1400℃以下隔热复合材料外层为碳化硅纤维,中间层依次为碳纤维、氧化铝纤维,内层为玻璃纤维;

1400℃以上防热复合材料外层为碳纤维,中间层依次为碳化硅纤维、氧化铝纤维、石英纤维,内层为高硅氧纤维;

所述的纤维布或毡由1~3种纤维与0~3种陶瓷粉体组成,纤维布或毡中陶瓷粉体体积分数为0~30%,陶瓷粉体中粘结剂体积分数为0~5%,所述陶瓷粉体为碳化硅、碳化硼、碳化锆、碳化钽、碳化铪、氮化硅、氮化硼、氧化硅、氧化钙、氧化钇、氧化锆和氧化铝,所述界面为富勒烯、石墨烯、热解碳、碳化硅、氮化硼和氧化物界面,所述基体材料为树脂、轻合金、碳和陶瓷。

2.一种混编纤维预制体增强的复合材料,由纤维预制体、复合材料界面以及基体组成,其特征在于,所述纤维预制体为由2~5种纤维编织而成的三维立体织物,所述纤维预制体中纤维的体积分数为35%~65%,所述纤维预制体中单种纤维的体积分数为5%~60%;所述纤维预制体中的纤维以纤维布或纤维毡的形式存在;所述纤维预制体中的纤维布或纤维毡的层数为2~5层,各层的厚度为0.5~50mm,层与层之间通过针刺缝合、树脂粘结、加纱引纱或浅交弯联方式形成三维整体结构;所述纤维在编织成纤维布或纤维毡的过程中采用织机边撑织造;所述纤维预制体为透波复合

材料、吸波复合材料、高温结构材料、1400℃以下隔热复合材料或1400℃以上隔热复合材料；

所述透波复合材料的外层为石英纤维，内层为高硅氧纤维或玻璃纤维；

5 所述吸波复合材料的外层为氧化物纤维，中间层为碳化硅纤维，内层为碳纤维；

所述高温结构材料的外层为碳化硅纤维，内层为碳纤维；

所述1400℃以下隔热复合材料的外层为碳化硅纤维，中间层依次为碳纤维和氧化铝纤维，内层为玻璃纤维；

10 所述1400℃以上隔热复合材料的外层为碳纤维，中间层依次为碳化硅纤维、氧化铝纤维和石英纤维，内层为高硅氧纤维；

所述纤维布或纤维毡由1~3种纤维与0~3种陶瓷粉体组成，所述纤维布或纤维毡中陶瓷粉体的体积分数为0~30%，所述陶瓷粉体中的粘结剂的体积分数为0~5%，所述陶瓷粉体为碳化硅、碳化硼、碳化锆、碳化钽、碳化钨、氮化硅、氮化硼、氧化硅、氧化钙、氧化钪、氧化锆或氧化铝；

所述复合材料界面为富勒烯、石墨烯、热解碳、碳化硅、氮化硼或氧化物界面；

所述基体为树脂、轻合金、碳或陶瓷基体。

20 3.根据权利要求1或2所述的复合材料，其特征在于，所述陶瓷粉体的面密度为180~225g/m²。

4.一种混编纤维预制体增强的复合材料的制备方法，其特征在于，包括以下顺序步骤：

步骤1，制备陶瓷浆料，调整浆料Zeta电位，球磨形成稳定悬浮液；

25 步骤2，将纤维束在陶瓷浆料中浸渍，然后从浆料中拉出，保持纤维束中陶瓷含量；

步骤3，将纤维浸渍料缠绕、铺层、编织成二维布，或三维薄壁结构，纤维在编织过程中采用织机边撑织造；

30 步骤4，将不同纤维种类的二维布叠加，或不同纤维的三维薄壁结构嵌套；

步骤 5, 层与层之间通过针刺缝合、树脂粘结、加纱引纱和浅交弯联方式形成三维整体结构预制体;

步骤 6, 对预制体真空或惰性气氛下 300~1000℃ 处理;

步骤 7, 对预制体制备界面;

5 步骤 8, 通过先驱体浸渍热解制备陶瓷基体, 得到陶瓷基复合材料; 通过树脂传递模塑浸渍制备树脂基体, 得到树脂基复合材料; 通过真空压力浸渍制备合金基体, 得到金属基复合材料。

5. 一种混编纤维预制体增强的复合材料的制备方法, 其特征在于, 包括以下顺序步骤:

10 步骤 1, 制备陶瓷浆料, 调整浆料 Zeta 电位, 球磨形成稳定悬浮液; 步骤 2, 将纤维束在所述稳定悬浮液中浸渍, 然后从稳定悬浮液中拉出, 保持纤维束中陶瓷含量, 得到纤维预浸料;

步骤 3, 将所述纤维浸渍料缠绕、铺层、编织成二维布, 或三维薄壁结构, 纤维浸渍料在编织过程中采用织机边撑织造;

15 步骤 4, 将不同纤维种类的二维布叠加, 或不同纤维的三维薄壁结构嵌套;

步骤 5, 层与层之间通过针刺缝合、树脂粘结、加纱引纱或浅交弯联方式形成三维整体结构预制体;

20 步骤 6, 对所述三维整体结构预制体真空或惰性气氛下 300~1000℃ 处理;

步骤 7, 对预制体制备界面;

步骤 8, 通过先驱体浸渍热解制备陶瓷基体, 得到陶瓷基复合材料;

或通过树脂传递模塑浸渍制备树脂基体, 得到树脂基复合材料;

或通过真空压力浸渍制备合金基体, 得到金属基复合材料。

25 6. 根据权利要求 4 或 5 所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 1 的调整浆料 Zeta 电位为 30~60mV。

7. 根据权利要求 4 或 5 所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 6 的处理的温度为 700~100℃。

30 8. 根据权利要求 4 或 5 所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 7 的制备界面的方法为浸渍或气相沉积。

9.根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述步骤7中,当采用气相沉积制备复合材料界面热解碳时,所述气相沉积的参数包括:气源为丙烯,稀释气体为氮气,系统总压为10kPa, $P_{N_2}/P_{C_3H_6}$ 为2:1,沉积温度为900℃,沉积时间为2小时。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/070325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/80(2006.01)i; C04B 35/622(2006.01)i; C04B 35/01(2006.01)i; C04B 35/14(2006.01)n; C04B 35/565(2006.01)n; C22C 47/00(2006.01)n; B29C 70/06(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B, C22C, B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, VEN, CNKI, USTXT, EPTXT, Web of Science: 纤维, 复合材料, 预制体, 界面, 基体, 浸浆, 陶瓷, fiber, composite, preform, interface, base material, impregnation, ceramic

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 108485181 A (SUZHOU SUPERLONG AVIATION HEAT RESISTANCE MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 04 September 2018 (2018-09-04) description, paragraphs [0009] and [0010]	1-9
X	CN 108484135 A (SUZHOU SUPERLONG AVIATION HEAT RESISTANCE MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 04 September 2018 (2018-09-04) description, paragraph [0008]	1-9
A	EP 1380809 A3 (SGL CARBON AG) 26 May 2004 (2004-05-26) entire document	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 2021

Date of mailing of the international search report

08 April 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

**China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China**

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/070325

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108485181	A	04 September 2018	None			
CN	108484135	A	04 September 2018	None			
EP	1380809	A3	26 May 2004	DE	50305325	D1	23 November 2006
				EP	1380809	A2	14 January 2004
				ES	2274146	T3	16 May 2007
				US	2004197542	A1	07 October 2004
				US	7128963	B2	31 October 2006
				EP	1380809	B1	11 October 2006
				AT	342485	T	15 November 2006
				DE	10231278	A1	05 February 2004

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/070325

A. 主题的分类

C04B 35/80(2006.01)i; C04B 35/622(2006.01)i; C04B 35/01(2006.01)i; C04B 35/14(2006.01)n; C04B 35/565(2006.01)n; C22C 47/00(2006.01)n; B29C 70/06(2006.01)n

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C04B, C22C, B29C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNTXT, VEN, CNKI, USTXT, EPTXT, Web of Science: 纤维, 复合材料, 预制体, 界面, 基体, 浸浆, 陶瓷, fiber, composite, preform, interface, base material, impregnation, ceramic

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 108485181 A (苏州宏久航空防热材料科技有限公司) 2018年 9月 4日 (2018 - 09 - 04) 说明书第[0009]-[0010]段	1-9
X	CN 108484135 A (苏州宏久航空防热材料科技有限公司) 2018年 9月 4日 (2018 - 09 - 04) 说明书第[0008]段	1-9
A	EP 1380809 A3 (SGL CARBON AG) 2004年 5月 26日 (2004 - 05 - 26) 全文	1-9

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2021年 3月 31日

国际检索报告邮寄日期

2021年 4月 8日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

么文静

电话号码 010-62086179

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/070325

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	108485181	A	2018年 9月 4日	无			
CN	108484135	A	2018年 9月 4日	无			
EP	1380809	A3	2004年 5月 26日	DE	50305325	D1	2006年 11月 23日
				EP	1380809	A2	2004年 1月 14日
				ES	2274146	T3	2007年 5月 16日
				US	2004197542	A1	2004年 10月 7日
				US	7128963	B2	2006年 10月 31日
				EP	1380809	B1	2006年 10月 11日
				AT	342485	T	2006年 11月 15日
				DE	10231278	A1	2004年 2月 5日