

引用格式:商剑钊,吴小飞,曹晔洁,等.连续纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料低成本制备工艺研究进展[J].材料工程,2025,53(1):15-27.

SHANG Jianzhao, WU Xiaofei, CAO Yejie, et al. Research progress in low-cost preparation process of continuous fiber-reinforced silicon carbide ceramic matrix composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(1): 15-27.

连续纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料 低成本制备工艺研究进展

Research progress in low-cost preparation process
of continuous fiber-reinforced silicon carbide
ceramic matrix composites

商剑钊^{1,2}, 吴小飞³, 曹晔洁^{1,2}, 吕云蕾¹, 李精鑫¹,
王 晶¹, 董 宁¹, 刘永胜^{1,2*}

(1 西北工业大学 超高温结构复合材料重点实验室, 西安 710072;

2 西北工业大学宁波研究院, 浙江 宁波 315399;

3 中国航发四川燃气涡轮研究院, 成都 610500)

SHANG Jianzhao^{1,2}, WU Xiaofei³, CAO Yejie^{1,2}, LYU Yunlei¹,
LI Jingxin¹, WANG Jing¹, DONG Ning¹, LIU Yongsheng^{1,2*}

(1 Science and Technology on Thermostructural Composites Materials
Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072,
China; 2 Ningbo Institute of Northwestern Polytechnical University,
Ningbo 315399, Zhejiang, China; 3 AECC Sichuan Gas Turbine
Establishment, Chengdu 610500, China)

摘要:连续纤维增强陶瓷基复合材料具有低密度、高强度、耐高温等优异性能,已被广泛应用于航空航天、国防军工和新兴民用等领域,但连续纤维增强陶瓷基复合材料制备工艺大多存在成本较高、周期过长等问题,限制其应用和推广,发展低成本制备工艺是推动连续纤维增强陶瓷基复合材料广泛应用的关键。本文简要介绍了连续纤维增强陶瓷基复合材料制备工艺现状,总结了反应熔渗、纳米浆料浸渗瞬时共晶、浆料浸渗结合热压等低成本工艺的研究现状,围绕制备工艺优化、复合材料微观结构和性能等方面进行综述,提出了低成本制备工艺的未来研究方向,如熔盐法制备超高温陶瓷界面和反应诱导相分离制备具有孔隙结构均匀的多孔基体,可显著提升连续纤维增强陶瓷基复合材料的综合性能。

关键词:连续纤维增强陶瓷基复合材料;制备工艺;低成本;反应熔渗;纳米浆料浸渗瞬时共晶

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000520

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)01-0015-13

Abstract: Continuous fiber-reinforced ceramic matrix composites have been widely used in aerospace, defense industry, emerging civilian, and other fields due to their excellent properties such as low density, high strength and high temperature resistance. However, most of the preparation processes of continuous fiber-reinforced ceramic matrix composites have problems such as high cost and long cycles, which limit the application and promotion of ceramic matrix composites. The development of a low-cost preparation process is the key to promoting the wide application of continuous fiber-reinforced ceramic matrix composites. In this paper, the preparation process of continuous fiber-reinforced ceramic matrix composites is briefly introduced, and the research status of low-cost processes such as reactive melt infiltration, nano infiltration and transient eutectoid, and slurry infiltration and hot pressing is summarized. The optimization of preparation process, microstructure and properties of composites is reviewed, and the future research direction of the low-cost preparation process is proposed, such as the preparation of ultra-high temperature ceramic interface by molten salt method and the preparation of porous matrix with uniform pore structure by

reaction-induced phase separation, which can significantly improve the comprehensive properties of continuous fiber-reinforced ceramic matrix composites.

Key words: continuous fiber-reinforced ceramic matrix composites; preparation process; low-cost; reactive melt infiltration; nano infiltration and transient eutectoid

近年来,随着我国航空航天等领域的快速发展,新一代航空航天器对高温结构材料提出了更高的要求。连续纤维增强陶瓷基复合材料具有良好的高温强度、断裂韧性、抗热震、抗氧化和抗烧蚀等优异性能,是一种新型战略性热结构材料^[1]。目前,以 C/SiC, SiC/SiC 复合材料为代表的连续纤维增强陶瓷基复合材料已逐步应用于航空航天发动机、空天飞行器等装备。此外,在刹车制动系统和高性能光学器件等方面也有着广泛的应用^[2-5]。

目前,美国、德国、日本等发达国家已经掌握连续纤维增强陶瓷基复合材料的相关技术并广泛应用,如 C/SiC 复合材料已应用于 X33, X37, X37B, X38 等飞行器。我国连续纤维增强陶瓷基复合材料的相关应用也取得了显著的成绩,如 C/SiC 复合材料燃烧室、TPS 防热瓦、火焰筒等^[6]。连续纤维增强陶瓷基复合材料的制备工艺包括化学气相渗透法、前驱体浸渍-裂解法和反应熔渗法等,随着连续纤维增强陶瓷基复合材料工程应用越来越广泛,我国不仅需要提升连续纤维

增强陶瓷基复合材料的性能,还需积极研发其低成本制备工艺,缩短制备周期,降低制备成本,促进连续纤维增强陶瓷基复合材料的广泛应用。

本文简要介绍了连续纤维增强陶瓷基复合材料的制备工艺,重点综述了近年来连续纤维增强陶瓷基复合材料低成本制备工艺的研究现状,介绍了复合材料的制备工艺优化、微观结构及性能等,并对几种低成本工艺面临的挑战进行了分析和展望。

1 连续纤维增强陶瓷基复合材料制备工艺简介

近几十年来,连续纤维增强陶瓷基复合材料的制备工艺日趋成熟。连续纤维增强陶瓷基复合材料制备工艺按基体引入方式可以分为气相转化法、液相转化法、固相烧结法和液固或气固反应法。表 1 为典型连续纤维增强陶瓷基复合材料制备工艺的优缺点比较。

表 1 典型连续纤维增强陶瓷基复合材料制备工艺优缺点比较

Table 1 Comparison of advantages and disadvantages of typical ceramic matrix composites preparation process

Preparation process	Advantage	Disadvantage
Gas phase conversion method	Chemical vapor infiltration Low process temperature, less damage to the fiber, near-net shape, preparation of large and complex components	Complex equipment and high preparation costs, long process cycles, poor densities of composites
Liquid phase conversion method	Polymer infiltration and pyrolysis Low pyrolysis temperature, near-net shape, preparation of large and complex components	Higher porosity, long process cycles, higher prices for polymer precursors
	Sol-gel Low process temperature, higher homogeneity of composites	Long process cycles, higher shrinkage and porosity
	Lanxide High volume stability, simple process, low preparation cost and high efficiency	Presence of unoxidized metals affects the high temperature properties of the material
Solid phase sintering method	Nano infiltration and transient eutectoid Higher densities of composites, short preparation cycle	High-temperature and high-pressure sintering, damaging fibers and affecting material properties, difficulty in preparing large and complex components
	Slurry infiltration and hot pressing Short preparation cycle and low cost, higher densities of composites	High-temperature and high-pressure sintering, damaging fibers and affecting material properties, difficulty in preparing large and complex components
	In-situ reaction Low process temperature, short preparation cycle and low cost	Damage to the fiber
Liquid-solid or gas-solid reaction method	Reactive melt infiltration Short preparation cycle and low cost, higher densities of composites	High-temperature melt erodes fibers, residual metal within the matrix, affecting the high temperature performance of the material

1.1 气相转化法

化学气相渗透(chemical vapor infiltration, CVI)是指将前驱气体渗透到纤维预制体内部,并在高温下反应生成陶瓷基体,从而形成复合材料^[7]。一般来说, CVI工艺适用面非常广,可用于许多陶瓷基体的形成,如 SiC, BN, B₄C 和 TiC 等^[8];工艺温度较低(一般低于 1200 °C),在较低温度下形成陶瓷基体,避免高温烧结困难、损伤纤维等问题;且由于是气态前驱体渗透进入多孔预制体内,可实现大尺度和复杂形状构件的制备。CVI的主要缺点是设备较复杂、成本较高、复合材料致密度不高(5%~20%的孔隙率)、工艺周期较长,以 C/SiC 复合材料为例,其制备周期超过 3 个月^[9]。

1.2 液相转化法

前驱体浸渍-裂解法(polymer infiltration and pyrolysis, PIP)是将有机前驱体溶液浸渍进纤维预制体,在一定条件下固化,然后在高温和气氛下进行裂解,使其转化为陶瓷基体,经过多次浸渍-裂解后获得致密的复合材料^[10]。用于此工艺的聚合物前驱体裂解温度远低于同种陶瓷的烧结温度,对纤维损伤较小,且可以同时引入多种陶瓷基体,具有良好的工艺可设计性,但该工艺也存在一些固有问题:裂解过程中大量小分子逸出,导致复合材料孔隙率偏高;基体易发生收缩,产生微裂纹和内应力;前驱体的价格较高;浸渍-裂解过程往往需要重复 4~10 个循环,生产效率偏低,工艺成本较高^[11]。Zhong 等^[12]采用聚碳硅烷(PCS)通过 PIP 法制备了 C/SiC 复合材料,在 9 次浸渍-裂解循环后,复合材料达到最高的密度 2.13 g/cm³和最低的气孔率 6.3%。同样, ZrC, HfC, SiBN 等陶瓷基体都可以采用此工艺引入到复合材料中^[13-15]。

溶胶-凝胶法(sol-gel)是通过将有机前驱体制成

的溶胶浸渍纤维预制体,经过水解、缩聚形成凝胶,再经干燥、煅烧和热压工艺制备陶瓷基复合材料^[16]。该工艺凝胶热处理温度较低(一般低于 1400 °C),对纤维损伤较小,且溶胶易与纤维润湿,制备的复合材料均匀性较高。但该工艺制备周期较长,热处理后收缩较大、气孔率较高。李国明等^[17]采用醋酸锆溶胶浸渍密度为 1.39 g/cm³的 C/C 复合材料,然后将含有醋酸锆溶胶的复合材料在 65 °C 凝胶化,最后将 C/C 复合材料进行高温炭化处理,获得 C/ZrC 复合材料,密度达到 1.88 g/cm³。

直接氧化沉积法(Lanxide)是将纤维预制体置于熔融金属上,金属液面通过虹吸作用渗入预制体中,另一面在 1200~1400 °C 高温下被空气氧化生成陶瓷,沉积和包裹在纤维周围,形成复合材料^[18]。目前,该工艺主要适用于 Al/Al₂O₃ 复合材料。Wilshire 等^[19]使用该工艺在 1000 °C 下进行处理围绕 SiC 纤维生长形成了连续 Al₂O₃ 基体,制备的复合材料中纤维的体积分数为 0.38%,残余金属体积分数小于 4%。

1.3 固相烧结法

纳米浆料浸渗瞬时共晶(nano infiltration and transient eutectoid, NITE)是一种制备陶瓷基复合材料的工艺,它通过将纳米陶瓷粉末和烧结助剂浸渗到含界面相的纤维预制体中,再经过高温高压下的热压成型来实现^[20],其工艺流程见图 1^[21]。通过该工艺制备的复合材料具有高热导率、耐腐蚀、高强度和韧性等优异性能,但该工艺基于热压烧结,往往需要添加烧结助剂,对复合材料性能有一定影响,且难以制备较大尺度及复杂形状构件。Katoh 等^[22]采用纳米 SiC 粉末和少量 Al₂O₃, Y₂O₃ 等烧结助剂通过 NITE 工艺制备了 SiC/SiC 复合材料,其具有较好的热力学性能。

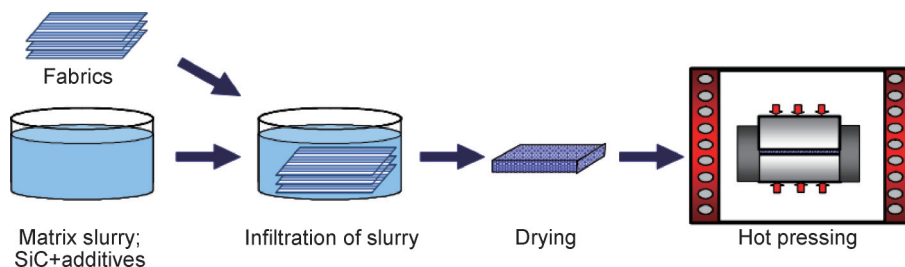


图 1 NITE 工艺制备流程图^[21]

Fig. 1 Schematic diagram of fabrication method of NITE process^[21]

浆料浸渗结合热压(slurry infiltration and hot pressing, SI-HP)是一种传统的制备陶瓷基复合材料的方法,通过将陶瓷以固相颗粒的形式引入到基体中实现。将陶瓷粉末、烧结助剂和溶剂制成浆料浸渍碳纤维后纺织成无纬布,切片进行模压成型后热压烧结

得到复合材料,只需经过一次冷/热成型就可将碳纤维与陶瓷基体结合制备成复合材料^[23]。该工艺的优点是:工艺简单、周期短、成本低,材料致密度高、缺陷较少。缺点是:制备温度和压力较高,损伤纤维,影响材料性能;浆料中粉末易发生团聚堵塞孔隙;不利于

制备较大尺度及复杂形状构件^[24]。Xiao等^[25]采用SiC和ZrB₂粉末与具有热解炭(PyC)和碳化硅界面的碳纤维,在1900℃热压烧结制备了C/ZrB₂-SiC复合材料,复合材料的抗弯强度达到309 MPa。Vinci等^[26]采用ZrC/TaC+SiC浆料浸渍单向纤维预制体,在1900℃热压烧结成功制备了C/ZrC-SiC和C/TaC-SiC复合材料。

原位反应法(*in-situ* reaction, IR)通过将过渡金属或其氧化物与酚醛树脂等有机碳前驱体混合制成浆料,浸渍到多孔预制体中。在高温下,过渡金属或其氧化物与碳基体原位反应生成陶瓷基体。与RMI类似,该技术优点是成本低,制备周期短,但也会发生纤维损伤问题^[27]。然而,该工艺没有金属熔融和渗透过程,因此热处理温度较低。Li等^[28]以锆粉、硅粉和酚醛树脂为原料,通过原位反应法制备了C/ZrC-SiC复合材料。复合材料的抗弯强度为257 MPa,弹性模量为59.3 GPa。Shen等^[29]以ZrOCl₂·8H₂O为前驱物通过热解将ZrO₂引入到预制体中,与PyC原位反应生成ZrC,得到C/ZrC复合材料,经氧乙炔焰烧蚀60 s后,其线烧蚀率为0.6 μm/s。

1.4 气固或液固反应法

反应熔渗法(reactive melt infiltration, RMI)通过将液相或气相金属或合金渗入到多孔碳基体或含碳中间体中,并经过液固或气固反应生成陶瓷基体。液相渗硅是利用毛细管力进行渗透,而气相渗硅是以气相硅作为反应物和渗透物质,其渗透速度更快,深度更大。该工艺源于反应烧结碳化硅和多孔体的封填^[30],具有高效率、低成本、高致密度和近净成型等优势,制备周期远低于CVI和PIP工艺,且所用原材料SiC和硅粉成本(约200元/kg)也远低于CVI和PIP工艺使用的三氯甲基硅烷(约500元/kg)和PCS(约4000元/kg)等前驱体,因此得到了快速发展。RMI工艺也存在一些不足:(1)高温熔体会侵蚀碳纤维,造成复合材料力学性能下降;(2)基体内会残留金属,引起复合材料高温力学、抗氧化和烧蚀性能降低^[31]。Gao等^[32]采用Si-Y合金在1280~1400℃通过RMI工艺制备了C/Si-Y-C复合材料,在1370℃时复合材料密度最高为2.25 g/cm³,开气孔率最低为3.32%,复合材料主要由C, SiC和YSi₂组成,未发现残余Si,与在1500℃RMI工艺制备的C/SiC复合材料相比,其抗弯强度、断裂韧度、热扩散率和热导率有所提高。严春雷等^[33]在1650℃采用气相渗硅制备了C/SiC复合材料,其密度为2.41 g/cm³,抗弯强度和断裂韧度达268 MPa和11.33 MPa·m^{1/2}。

连续纤维增强陶瓷基复合材料的各种工艺方法

都存在各自的优点和不足之处,如CVI和PIP工艺在制备成本和生产周期等方面仍存在一些局限,限制了其应用和推广。低成本制备连续纤维增强陶瓷基复合材料已经成为主要发展趋势,然而,低成本制备的连续纤维增强陶瓷基复合材料的性能不可避免地会受到一定程度的影响,因此亟须对低成本制备工艺进行深入研发和优化,以在控制成本的同时有效提升材料性能,从而扩大其应用潜力和推广价值。目前,陶瓷基复合材料低成本制备工艺包括RMI, NITE, SI-HP和Lanxide等。

2 RMI工艺及其改进

RMI工艺作为一种液固或气固原位反应制备技术,周期短,效率高,在国内外得到快速发展,但该工艺仍存在纤维损伤大、基体内残留金属等问题,限制其进一步发展。针对RMI工艺的不足,研究人员进行了大量工艺改进工作,优化RMI工艺、保护纤维、减少残余金属,使得RMI工艺制备的陶瓷基复合材料综合性能得到了显著提升^[34-36]。目前,RMI工艺改进主要从以下三方面进行:一是工艺参数优化,二是基体孔隙结构优化,三是熔体成分设计。

2.1 工艺参数优化

通过优化工艺参数可以有效减少残留的低熔点硅化物,保护纤维不受侵蚀,提高复合材料的高温力学性能、抗氧化和烧蚀性能。Zeng等^[37]研究了熔渗温度对Zr-Ti合金熔渗制备C/Ti-Zr-C复合材料的影响,发现熔渗温度过高会导致碳的扩散速率过高,堵塞孔隙并造成合金残留,而增加保温时间可以显著提高致密度。张莹等^[38]在1450~1550℃通过RMI工艺制备C/SiC复合材料,研究发现随熔渗温度的升高,残余硅含量降低了40%,试样致密度和抗弯强度均有大幅提高。Wang等^[39]以Zr₂Cu为熔渗剂,采用RMI工艺制备C/ZrC复合材料,研究发现熔渗时间较短时(1 h),基体中仍有Zr₂Cu残留,随着时间的延长(8 h),ZrC晶粒长大,部分Cu蒸发,材料致密度降低,综合考虑,在1200℃熔渗保温4 h表现出最优的性能,抗弯强度和断裂韧度分别为(172±12) MPa和(5.33±1.19) MPa·m^{1/2}。综上所述,一方面,熔渗温度较低,则会导致熔体黏度较高,熔渗阻力较大;另一方面,升高熔渗温度会减小熔体黏度,熔渗阻力降低,然而,熔渗温度过高时,基体与熔体反应速率过高,反应产物会堵塞孔隙,此外,过高的熔渗温度也会对纤维造成侵蚀。对于熔渗时间,首先熔体要有足够的时间渗入到预制体中,适当延长熔渗时间可以提高材料的致密度,但

熔渗时间过长会对纤维造成侵蚀,影响复合材料的力学性能。

2.2 基体孔隙结构优化

基体的孔隙结构也是影响熔渗的关键,其对熔体流动、原位反应和陶瓷基体的生成及结构等都有重要影响,因此,基于孔隙结构优化有望克服传统 RMI 工艺的缺点,制备高性能复合材料。Fan 等^[40]对比了二维和三维针刺预制体制备的 C/SiC 复合材

料微观结构和性能,由于三维针刺预制体孔隙率较大,基体中残余硅含量较多,但残余硅分布较均匀,而硅在二维预制体纤维束间聚集形成硅池(如图 2(a)所示),与三维针刺预制体相比,二维预制体在加载方向上有更多的碳纤维,复合材料表现出更高的抗弯强度((348 ± 29) MPa),但在烧蚀过程中,由于硅的聚集,复合材料的质量烧蚀率较高($12.3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)。

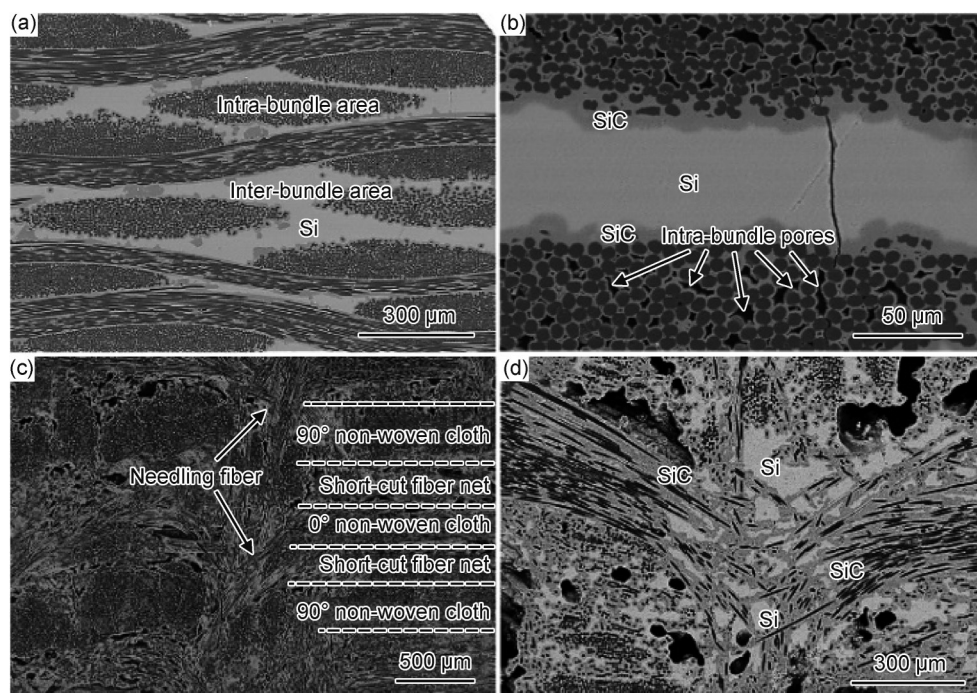


图 2 2D C/SiC-Si 复合材料(a),(b)和 3DN C/SiC-Si 复合材料针刺区域(c)及无纺布(d)SEM 微观形貌^[40]

Fig. 2 SEM images of 2D C/SiC-Si(a),(b), needled area (c) and non-woven cloth(d) for 3DN C/SiC-Si^[40]

微米级的多孔基体具有比表面积大及反应活性高等优点,采用多孔基体进行熔渗可以提高基体陶瓷转化率,减少残余金属含量。中国科学院上海硅酸盐研究所董绍明院士团队开展了溶胶-凝胶法优化孔隙结构研究,溶胶-凝胶法合成的多孔预制体既是熔体渗入的通道又是原位反应介质,通过溶胶-凝胶法可以实现对熔渗和陶瓷相原位生成过程的控制,从而制备高性能复合材料^[41]。Chen 等^[42-43]通过溶胶-凝胶法制备了多孔 C/B₄C-C 预制体,与浆料浸渍相比,溶胶浸渍制备的预制体孔隙更均匀,熔渗效果更好,ZrC-SiC-ZrB₂陶瓷相分布均匀,抗弯强度提高了 32%,表现出更优异的力学性能。进一步通过不同次数的凝胶渗透和热解循环制备了具有不同孔隙结构的 C/B₄C-C 预制体,发现随着渗透和热解次数的增加,C/B₄C-C 预制体孔隙率和孔径逐渐减小,复合材料中残余 ZrSi₂ 合金含量显著降低,且纤维受到的侵蚀也逐渐减轻,复合材料的力学性能得到了明显改善,抗弯强度由

53 MPa 提高到 184 MPa^[44]。

2.3 熔体成分设计

由于单一熔渗体系制备的复合材料中往往存在残余 Si,Zr 金属,影响复合材料高温力学性能。国内外研究人员向单元素熔渗剂中添加异质元素降低单质硅含量,可以有效降低复合材料中残余硅含量,且具有一定韧性的合金可以有效改善复合材料韧性^[45-46]。西北工业大学、国防科技大学、中南大学、中国科学院等单位大量开展合金改性 C/SiC 复合材料研究,一般选取 Si-Mo,Si-Nb,Si-Zr,Si-Ti,Si-Hf,Si-Al,Si-Fe,Si-Y 等合金^[47-50]。Yin 等^[51]为了减少 C/SiC 复合材料中的残余硅,通过浆料浸渗将 TiC 引入到基体中,在渗硅过程中,通过原位反应将残余 Si 转化为 Ti₃SiC₂ 相。冉丽萍等^[52]在硅熔渗剂中添加塑性金属铝制备 C/SiC 复合材料,金属铝的添加使残余硅体积分数从 24% 降低到 18%,复合材料断裂韧度提高了 48.2%。Fan 等^[53-54]为了提高 C/SiC 复合材料刹车盘

的摩擦性能并降低成本,以不同Fe含量的Si-Fe合金(仅为硅粉价格的1/3)作为熔渗剂改性C/SiC复合材料得到C/SiC-FeSi₂,随着Fe含量增加,复合材料的残余硅体积分数从10.7%下降到3.3%,FeSi₂的生成可以细化晶粒,提高基体开裂应力。此外,由于热失配引起微裂纹增韧,与熔渗硅单质相比,FeSi95合金改性的C/SiC复合材料抗弯强度提高了78%,断裂韧性提高了113%,在25 m/s制动速度下,C/SiC-FeSi₂制动器的线性磨损率仅为0.16 μm/cycle,比C/SiC低近一个数量级。

此外,熔盐的熔点远低于金属单质和合金^[55],使其能够在较低温度下形成低黏度液相,从而促进金属单质在熔盐中的离子化反应和扩散迁移。熔盐介质对碳基体还具有良好的润湿性,因此可作为载体,将超高温陶瓷和难熔合金渗入基体中。采用熔盐辅助RMI工艺可以提高基体碳扩散能力,降低材料中残余硅含量。

Xu等^[56]对熔盐辅助RMI工艺制备高性能复合材料进行了深入研究,首先研究了4种氯盐(CaCl₂, NaCl, KCl和CsCl)的添加对Zr-Si合金熔渗制备C/C-UHTCs复合材料的影响,发现离子熔体可由熔融的氯盐形成,并在较低温度下作为载体,溶解和携带的Zr和Si可以与基体碳反应形成纳米级ZrC和SiC颗粒,尤其是低黏度和低挥发性的CaCl₂能提高合金熔体流动性和复合材料密度,减少气孔、裂纹等缺陷。相较于氯盐,金属单质在氟盐的离子化程度较大,极易发生离子化,实现难熔金属的扩散和转移^[57-58]。基于此,Xu等^[59]采用了重氟酸盐(K₂ZrF₆和K₂TiF₆)与Si和Zr-Si粉熔渗制备C/C-UHTCs复合材料,在1400℃以下,Zr和Si溶解在熔盐中,由离子熔体携带,在PyC界面析出形成碳化物,在1400℃以上,大量熔盐挥发并热分解。由于Y熔体对碳基体的润湿性较差,Shen等^[60]利用氟盐熔体黏度低、润湿性好的优点采用熔盐辅助RMI将Y引入到C/C复合材料,通过Y的氟化反应生成YF₃,其具有密度大、熔点高、高温低挥发的特点,在烧蚀过程中,Y₂O₃稳定ZrO₂,阻止ZrO₂相转变,提高了氧化膜稳定性。综上所述,通过熔盐辅助RMI工艺制备复合材料,可以有效降低残余硅含量、改善熔体流动性并提高碳扩散能力,进而提高材料致密度。

对于RMI工艺制备的3维针刺C/SiC复合材料,通过优化熔渗温度和时间可以使其抗弯强度在160~220 MPa之间,而采用Si-Zr合金熔渗制备的C/SiC-ZrC复合材料抗弯强度普遍在230 MPa。相较于C/SiC复合材料提升较小,Si-Zr合金具有更低的熔

点,可以降低熔渗温度,减少对碳纤维的侵蚀。而采用多孔碳基体熔渗制备的C/SiC复合材料残余硅含量更少、面积更小且分布更均匀,其抗弯强度可达340 MPa^[61]。综上所述,通过优化工艺参数很难大幅提升RMI工艺制备的复合材料性能。采用合金熔渗可以有效减少残余硅含量,降低熔渗温度,减少纤维刻蚀。然而,基体内还存在残余合金,其热稳定性相较于陶瓷相还存在较大差距,影响复合材料的高温力学和抗氧化烧蚀性能。因此,通过熔体成分设计很难完全克服RMI工艺的缺点。微米级的多孔基体具有比表面积大及反应活性高等优点,采用多孔基体进行熔渗可以提高基体的陶瓷转化率,减少残余熔体含量。目前针对RMI工艺的优化方法主要集中在基体孔隙结构优化和熔体成分设计。然而,随着我国航空航天技术的进一步发展,对陶瓷基复合材料的性能要求不断提升,新型保护性界面的构筑、陶瓷相含量和分布的精确控制、残余金属的进一步降低等技术优化手段是今后的重要发展方向。

3 NITE 工艺

NITE工艺主要适用于制备SiC/SiC复合材料,其周期短、成本低,制备的复合材料致密度高、孔隙低、无残余硅且结晶程度高,具有高热导率和优异的辐照稳定性。但NITE工艺热压烧结过程中温度和压力较高,损伤SiC纤维,比表面积较大的SiC粉末使得浆料黏度增大,无法使用传统束丝缠绕技术,该工艺发展历程为:(1)工艺早期普遍采用PIP+HP工艺,具体工艺流程为:首先将具有PyC涂层的SiC纤维在PCS、烧结助剂和纳米SiC的浆料中浸渍,经裂解后裁剪成方片,再经过浆料浸渍和干燥后堆叠进行热压烧结(温度在1750~1800℃,压力15~20 MPa)。Dong等^[62-63]采用PIP+HP工艺制备了SiC/SiC复合材料,研究了烧结条件对复合材料微观结构和性能的影响,发现随烧结温度和压力的升高,复合材料致密度逐渐增大,同时力学性能也有所提高。此外,适量的PCS和纳米SiC粉末同样有利于致密化。(2)后续研究人员发现PCS浆料对材料性能影响较小,Shimoda等^[64]对比了纳米SiC+烧结助剂和PCS+纳米SiC+烧结助剂制备的复合材料性能,结果表明PCS浆料对性能影响较小,因此可以简化流程,即取消PIP工艺,将纤维束在烧结助剂和纳米SiC的浆料中浸渍和干燥后堆叠进行热压烧结,大幅缩短了制备周期。(3)采用NITE工艺制备的SiC/SiC复合材料热压烧结温度在1700~1800℃,对SiC纤维耐温性要求较高,只有三代SiC纤

维才能满足此要求。为了降低 SiC 纤维原料的成本,日本室兰工业大学开展了 IC-NITE 工艺,在无定型 SiC 纤维表面覆盖酚醛树脂,在 NITE 过程中实现纤维的原位化结晶^[65]。目前,日本研发的 Tyranno-SA SiC 纤维已实现 NITE 工艺工业化生产。与国外相比,国内三代 SiC 纤维起步较晚,在 NITE 工艺制备 SiC/SiC 复合材料方面开展的研究较少。

近年来,NITE 工艺制备的 SiC/SiC 复合材料致密度高、导热性能优异、无残余硅,国内外开展的 NITE-SiC/SiC 复合材料研究主要针对于核工业领域^[66]。Hino 等^[67]研究了不同工艺制备的 SiC/SiC 复合材料的 He 渗透性,由于 NITE-SiC/SiC 复合材料致密度高、孔隙率低,因而其渗透率最低。因此,相较于 CVI 和 PIP 工艺,NITE 工艺具有 SiC 基体致密、近化学比和制备周期短等优势。Terrani 等^[68]采用 NITE 工艺制备了 SiC/SiC 复合材料,在 400~700 °C 和 2~10 dpa 环境辐照后,其热膨胀率、拉伸强度和热导率没有明显变化,表现出较好的耐辐照性能。但该工艺的主要缺点是复合材料内部不可避免地存在残留 Al₂O₃ 和 Y₂O₃ 等烧结助剂,在辐照环境下,膨胀率较大,SiC/SiC 复合材料耐辐照性能降低^[69]。一般认为,SiC/SiC 复合材料的抗辐照性能与纤维、基体和界面相的纯度和结晶程度密切相关,杂质含量越高,结晶程度越低,在辐照过程中越易产生缺陷,抗辐照性能越差。Idris 等^[70]采用 NITE 工艺制备 SiC/SiC 复合材料在 333~363 K 和 $(2.0\sim2.5)\times10^{24}$ ($E>0.1$ MeV) 条件下进行辐照,测试了辐照前后宏观长度的变化,与含氧化物烧结助剂的材料相比,高纯 SiC/SiC 的膨胀率略小。因此,需控制烧结助剂用量,减少对 SiC/SiC 复合材料抗辐照性能的影响。此外,热压烧结温度和压力、烧结助剂种类和添加量等工艺参数决定 NITE 工艺制备的 SiC/SiC 复合材料性能和微观结构。Fitriani 等^[71]采用电泳沉积结合 NITE 工艺制备了含有 Sc(NO₃)₃, Al₂O₃-Sc₂O₃ 和 Al₂O₃-Y₂O₃ 三种烧结助剂的 SiC/SiC 复合材料,所有复合材料在离子辐照下均表现出体积膨胀,但添加 Sc(NO₃)₃ 的 SiC/SiC 复合材料的体积膨胀最小,含有 Al₂O₃-Y₂O₃ 添加剂的 SiC/SiC 复合材料在辐照下表现出明显的微观结构变化,如表面粗糙化及裂纹和孔隙的形成,导致纤维拉出减少。Parish 等^[72]研究了三种不同烧结助剂 Y₂O₃+Al₂O₃ (YA), CeO₂+ZrO₂+Al₂O₃ (CZA), Y₂O₃+ZrO₂+Al₂O₃ (YZA) 制备的 NITE SiC 在轻水反应堆的抗腐蚀性能,发现 YZA 最耐腐蚀,其次是 CZA, YA 最差。因此,根据使用性能要求,可通过调控工艺参数和烧结助剂种类对复合材料进行设计以满足不同的使用环境。

4 其他低成本工艺

4.1 SI-HP 工艺

SI-HP 工艺仅需一次成型和烧结就可以将碳纤维和陶瓷基体结合制备出复合材料,但高温高压烧结过程中会对碳纤维造成损伤,影响复合材料力学性能。黄竑翔等^[73]采用热压烧结工艺制备 C/SiC 复合材料,当烧结压力和温度分别为 25 MPa 和 2100 °C 时,复合材料抗弯强度最高为 80 MPa,由于高温高压过程中对纤维造成一定损伤,复合材料的抗弯强度与 RMI 工艺制备的 C/SiC 复合材料相差较多。

为了解决上述问题,科研人员通过引入纳米粉体和纳米纤维提高烧结活性,大幅降低烧结温度,实现低温热压烧结,从而减少纤维损伤。桂凯旋等^[74-75]采用纳米 ZrB₂ 粉体在 1450 °C 低温热压烧结制备 ZrB₂-SiC-C_{sf} 复合材料,相较于传统热压烧结制备的 ZrB₂ 基复合材料温度降低了约 400 °C。该材料具有非脆性断裂的特点,断裂功高达 321 J/m²,具有优异的抗热震性和良好的抗氧化性。通过低温热压烧结可以有效抑制纤维损伤,其临界热冲击温差高达 741 °C,几乎是报道的 ZrB₂ 基超高温陶瓷的两倍。Liu 等^[76]采用墨水直写与低温热压相结合,在连续碳纤维/陶瓷坯体的直写过程中用陶瓷浆料浸渍连续碳纤维束,并结合随后的低温热压来提高其牢固性。制备的 C/ZrB₂-SiC 复合材料的抗弯强度、断裂韧度和断裂功分别达到 388 MPa, 10.04 MPa·m^{1/2} 和 2380 J/m²。

此外,在浆料浸渍过程中粉末颗粒会堵塞预制体外层的孔隙,研究人员通过振动辅助等方式,改善了孔隙堵塞问题。Hu 等^[77-78]通过振动辅助浆料浸渍和低温(1450 °C)热压技术,成功制备了高度均匀分布的 C/ZrB₂-SiC 复合材料,碳纤维和陶瓷基体界面清晰,无明显反应,碳纤维的损伤得到了有效抑制,抗弯强度和断裂韧度分别为 (204 ± 18) MPa 和 (5.34 ± 0.13) MPa·m^{1/2},是传统浆料浸渍热压法制备复合材料的两倍,且表现出良好的抗热震性和抗氧化性。

在热压烧结过程中,较高的烧结温度会引起纤维和陶瓷基体的反应,损伤纤维且产生较强的界面结合力,导致材料的脆性断裂。此外,较高的压力会对纤维造成物理损伤。目前,研究人员通过引入纳米粉体及浆料涂刷和振动辅助浸渍等工艺实现了低温热压致密化,在 1700 °C 热压烧结制备 ZrB₂-SiC-C_{sf} 复合材料时,由于温度较高,碳纤维与陶瓷基体发生反应导致纤维表面出现凹坑(图 3(a)),且产生强界面结合,导致碳纤维表面“脱皮”(图 3(b)),最终导致材料的脆性断裂(断裂韧度为 (4.50 ± 0.13) MPa·m^{1/2})。而在

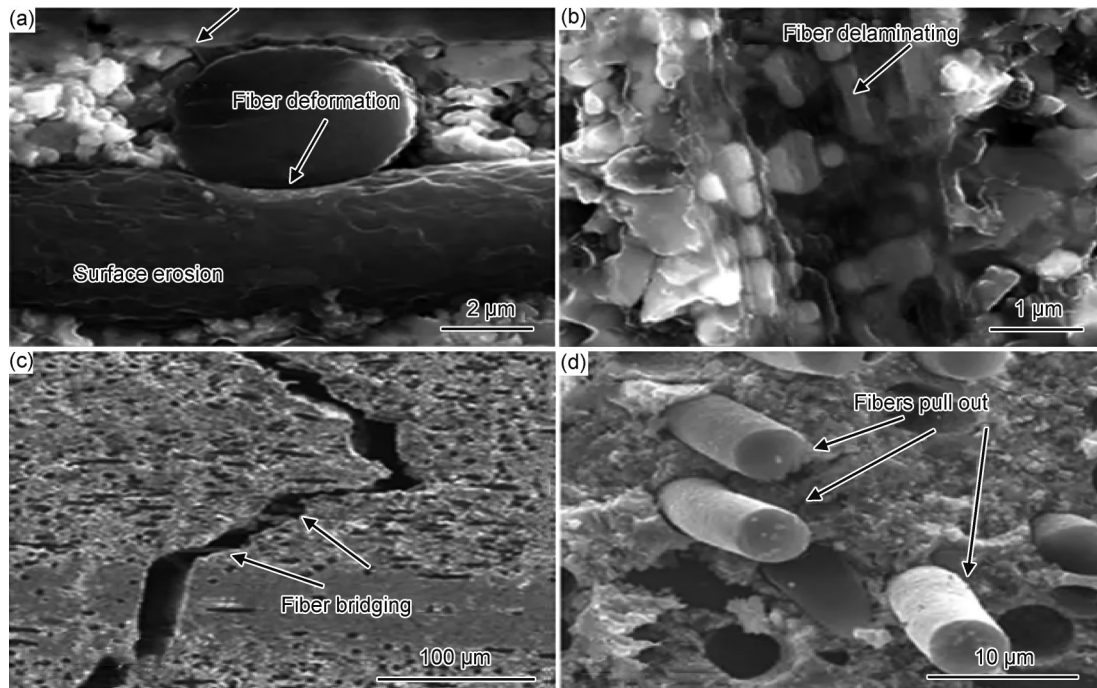


图3 不同热压烧结温度制备 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-C}_{\text{sf}}$ 复合材料的SEM微观形貌^[79]

(a), (b) 1700 °C; (c), (d) 1450 °C

Fig. 3 SEM morphologies of $\text{ZrB}_2\text{-SiC-C}_{\text{sf}}$ composite by HP at different temperatures^[79]

(a), (b) 1700 °C; (c), (d) 1450 °C

1450 °C热压烧结时,纤维表面光滑平整(图3(d)),材料在断裂过程中展现出明显的裂纹偏转(图3(c)),表现出更高的断裂韧度($(5.86 \pm 0.17) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)^[79]。

SI-HP工艺制备陶瓷基复合材料具有成本低、周期短等优势,但目前的工艺优化手段主要集中在高温高压损伤纤维问题上。面向热防护系统的大尺度及复杂形状构件,应开发新型组合工艺,如将增材制造技术与陶瓷制备工艺相结合,实现复杂结构的陶瓷基复合材料低成本、短周期制备。

4.2 Lanxide工艺

1985年,美国Lanxide公司发明了Lanxide工艺^[80],该工艺具有工艺简单、成本低、效率高等特点,Lanxide公司的制品已被广泛应用于汽车凸轮轴、钢包滑板、坦克防护装甲等。Lanxide基体材料是陶瓷/金属复合材料,如 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, AlN/Al , ZrO_2/Zr 等,其中以 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 基复合材料为代表^[81]。Aghajanian等^[82]通过Lanxide工艺制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料实际密度可达理论密度的96%,在室温和高温的抗弯强度分别为350 MPa和150 MPa,断裂韧度达 $10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。为了降低制备温度,通常会添加镁和硅在铝液中,在加热过程中,会起到烧结助剂作用。此外,金属往往不能完全氧化,因此会不可避免地残留少量金属,影响高温性能。目前,基体范围从最初的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 扩展到

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$, ZrB_2/Zr , TiB_2/Ti 及多元复合系材料 $\text{ZrB}_2/\text{ZrC}/\text{Zr}$ 等。Aghajanian等^[83-84]用Al-Si-Sr-Ni合金在1000 °C氮气气氛下制备了3种复合材料,分别是无增强 AlN/Al 复合材料,AlN颗粒增强复合材料 AlN_p/Al , TiB_2 片增强复合材料 TiB_2/AlN ,其性能见表2^[83-84]。

表2 AlN基复合材料性能

Table 2 Properties of AlN matrix composites

Material	Young's modulus/GPa	Bending strength/MPa	Fracture toughness/ ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	Ref.
AlN	300	238	3.4	[83]
AlN/Al	280	398	9.5	
AlN_p/Al	247	291	6.3	
TiB_2/AlN	302	512	10.6	
$\text{SiC}_t/\text{Al}_2\text{O}_3$		489	27.8	[84]

4.3 组合工艺

上述各种工艺都有优点和缺点,单一工艺很难满足制备需求。因此,组合工艺已成为制备连续纤维增强陶瓷基复合材料的发展趋势之一。采用组合工艺制备连续纤维增强陶瓷基复合材料,将气相、液相和固相制备方法中的两种或两种以上进行组合,克服单一工艺的缺点,优化复合材料的结构和性能,缩短制

备周期、降低成本。目前连续纤维增强陶瓷基复合材料组合制备工艺有 CVI+PIP, CVI+RMI 和 PIP+RMI 等。CVI+PIP 组合工艺结合了两者的优点,工艺前期 CVI 快速致密化,后续由 PIP 工艺裂解产生的 SiC 填充 CVI 后基体内的残余孔隙,材料致密度进一步提高。He 等^[85]采用 CVI+PIP 组合工艺制备了 C/ZrC 复合材料,由于高沉积效率大大缩短了制备周期,仅为 40 h, CVI 工艺优先填充束内的小孔,而 PIP 工艺优先填充束间的大孔,从而显著提高了复合材料的均匀性。在 CVI+RMI 组合工艺中采用 CVI 工艺对预制体进行预致密化处理,对纤维损伤较小,微观结构可控,均匀性较好,防止后续 RMI 过程中纤维和界面被侵蚀。Li 等^[86]采用 CVI+RMI 组合工艺制备了 SiC/SiC-SiYC 复合材料,由于 Si-Y 合金具有良好渗透性,复合材料密度为 2.94 g/cm^3 ,孔隙率仅为 2.0%。在 1300°C 的水氧环境中腐蚀 20 h 后,抗弯强度保持率为 114.2%。与 CVI 工艺相比,采用 PIP 工艺对预制体进行致密化处理,其工艺简单,对设备要求较低,PIP+RMI 组合工艺因快速高效而被广泛关注。Jiang 等^[87]采用 PIP+RMI 组合工艺制备了 C/ZrC-SiC 复合材料,复合材料的抗弯强度为 $(101\pm 8) \text{ MPa}$,弹性模量为 $(35.18\pm 9.58) \text{ GPa}$,烧蚀实验中,复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 0.013 g/s 和 0.022 mm/s 。上述组合工艺与 CVI, PIP 和 RMI 单一工艺相比,具有制备周期和成本明显降低、材料综合性能大幅提升的优势。

此外,增材制造技术通过逐层叠加原理整体成型复杂构件,具有工艺周期短、成本低、可自由设计等优点。将增材制造技术与陶瓷制备工艺相结合,简化纤维增强陶瓷基复合材料制备工艺,实现大型复杂结构的陶瓷基复合材料低成本、短周期制备。墨水直写具有设备简单、工艺可控及大尺寸成型等优点,在连续纤维增强陶瓷基复合材料成型工艺中展现巨大的应用前景。其通过沿着预设路径移动的喷嘴将陶瓷墨水和连续纤维共同挤出,用挤出的陶瓷墨水和纤维逐层叠加从而成型。但目前墨水直写所用的陶瓷墨水主要针对 SiC 陶瓷基体,还需积极开发设计其他陶瓷墨水。

5 总结与展望

近年来,航空航天领域的快速发展对高温结构材料的需求不断增加,连续纤维增强陶瓷基复合材料因其优异的性能已成为战略性热结构材料。随着连续纤维增强陶瓷基复合材料工程应用越来越广泛,低成

本、高效率制备连续纤维增强陶瓷基复合材料已成为主要发展趋势,但低成本制备的连续纤维增强陶瓷基复合材料性能必定会受到一定影响,开展连续纤维增强陶瓷基复合材料低成本制备工艺的研发和改进是有必要的,基于此,本文提出以下建议:

(1)残余金属的有效控制。在 RMI 和 LANXIDE 工艺中往往会存在残余金属或合金,严重影响材料的高温性能。通过设计熔渗体系将残余金属转化为陶瓷相,提升复合材料高温性能,是目前仍需解决的问题。

(2)新型保护性界面的构筑。基于热压烧结的 SI-HP 和 NITE 工艺在高温高压烧结过程中会对纤维造成一定损伤,RMI 工艺中高温熔体会侵蚀纤维,影响复合材料的力学性能。通过熔盐法和 CVI 工艺等手段构筑超高温陶瓷界面和多层界面相,保护纤维,提升性能,延长复合材料使用寿命。

(3)陶瓷相含量和分布的精确控制。通过超声振动等分散技术与碳热还原和反应诱导相分离等手段控制基体的孔隙结构使陶瓷相均匀分布,是今后制备连续纤维增强陶瓷基复合材料的重要方向。

(4)组合工艺的研发。现有低成本工艺都有各自的局限性,如 RMI 纤维损伤,HP 难以制备大尺度及复杂形状构件。结合现有的低成本制备工艺优点,开发新型组合工艺,如将墨水直写或黏结剂喷射成型等增材制造技术与 RMI 和 HP 等陶瓷制备工艺相结合,实现复杂结构的陶瓷基复合材料低成本、短周期制备。

参考文献

- [1] 张立同, 成来飞. 连续纤维增强陶瓷基复合材料可持续发展战略探讨[J]. 复合材料学报, 2007, 24(2): 1-6.
ZHANG L T, CHENG L F. Discussion on strategies of sustainable development of continuous fiber reinforced ceramic matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(2): 1-6.
- [2] 陈玉峰, 洪长青, 胡成龙, 等. 空天飞行器用热防护陶瓷材料[J]. 现代技术陶瓷, 2017, 38(5): 311-390.
CHEN Y F, HONG C Q, HU C L, et al. Ceramic-based thermal protection materials for aerospace vehicles[J]. Advanced Ceramics, 2017, 38(5): 311-390.
- [3] KRENKEL W, BERNDT F. C/C-SiC composites for space applications and advanced friction systems[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 412(1): 177-181.
- [4] YIN X W, CHENG L F, ZHANG L T, et al. Fibre-reinforced multifunctional SiC matrix composite materials[J]. International Materials Reviews, 2017, 62(3): 117-172.
- [5] 张玉娣, 张长瑞, 周新贵, 等. SiC 基陶瓷卫星反射镜研究进展[J]. 材料导报, 2002, 16(9): 37-39.
ZHANG Y D, ZHANG C R, ZHOU X G, et al. Development of SiC matrix ceramic satellite mirror[J]. Materials Reports, 2002,

- 16(9):37-39.
- [6] 张立同, 成来飞, 徐永东. 新型碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 航空制造技术, 2003(1):24-32.
ZHANG L T, CHENG L F, XU Y D. Progress in research work of new CMC-SiC[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2003(1):24-32.
- [7] 王衍飞, 刘荣军, 张金, 等. SiC_f/SiC陶瓷基复合材料制备技术研究进展[J]. 材料工程, 1-46[2024-12-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1800.TB.20240913.1121.002.html>.
WANG Y F, LIU R J, ZHANG J, et al. Research progress in preparation technology of SiC_f/SiC ceramic matrix composites[J]. Journal of Materials Engineering, 1-46[2024-12-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1800.TB.20240913.1121.002.html>.
- [8] YUTARO A, RYO I, KEN G, et al. Carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic matrix composites: a review[J]. Ceramics International, 2019, 45(12):14481-14489.
- [9] 周渭良, 邹国平, 谢方民, 等. LSI低成本制备C_f/SiC复合材料工艺研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2012, 35(2):58-60.
ZHOU W L, WU G P, XIE F M, et al. Low-cost preparation process of C_f/SiC composites by LSI[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2012, 35(2):58-60.
- [10] HUANG D, ZHANG M Y, HUANG Q Z, et al. Mechanical property, oxidation and ablation resistance of C/C-ZrB₂-ZrC-SiC composite fabricated by polymer infiltration and pyrolysis with preform of C_f/ZrB₂[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2017, 33(5):481-486.
- [11] 解齐颖, 张伟, 朱阳, 等. 超高温陶瓷改性碳/碳复合材料[J]. 材料工程, 2021, 49(7):46-55.
XIE Q Y, ZHANG Y, ZHU Y, et al. Ultra-high temperature ceramics modified carbon/carbon composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(7):46-55.
- [12] ZHONG H, WANG Z, ZHOU H J, et al. Properties and microstructure evolution of C_f/SiC composites fabricated by polymer impregnation and pyrolysis (PIP) with liquid polycarbosilane[J]. Ceramics International, 2017, 43(10):7387-7392.
- [13] LI H B, ZHANG L T, CHENG L F, et al. Fabrication of 2D C/ZrC-SiC composite and its structural evolution under high-temperature treatment up to 1800 °C[J]. Ceramics International, 2009, 35(7):2831-2836.
- [14] DUAN L Y, ZHAO X, WANG Y G. Comparative ablation behaviors of C/SiC-HfC composites prepared by reactive melt infiltration and precursor infiltration and pyrolysis routes[J]. Ceramics International, 2017, 43(18):16114-16120.
- [15] 余娟丽, 王涛, 吕毅, 等. PIP法制备SiBN纤维增强氮化物陶瓷基复合材料 I——纤维和先驱体性能分析[J]. 宇航材料工艺, 2015, 45(3):19-23.
YU J L, WANG T, LV Y, et al. Continuous SiBN fiber reinforced nitride ceramic matrix composites fabricated by PIP I—performance analysis of precursor and fibers[J]. Aerospace Materials & Technology, 2015, 45(3):19-23.
- [16] TANG S F, HU C L. Design, preparation and properties of carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic composites for aerospace applications: a review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2017, 33(2):117-130.
- [17] 李国明, 刘辉, 迟伟东, 等. 溶胶-凝胶法制备Zr-C/C复合材料及其烧蚀性能[J]. 宇航材料工艺, 2010, 40(5):60-64.
LI G M, LIU H, CHI W D, et al. Preparation of Zr-containing C/C composites by means of sol-gel method and its ablation properties[J]. Aerospace Materials & Technology, 2010, 40(5):60-64.
- [18] 王群, 王文忠, 高钦, 等. Lanxide技术合成AlN材料的反应过程及组织特征[J]. 无机材料学报, 1997, 12(1):105-109.
WANG Q, WANG W Z, GAO Q, et al. Reaction process and characteristics of microstructure of AlN composite synthesized by lanxide method[J]. Journal of Inorganic Materials, 1997, 12(1):105-109.
- [19] WILSHIRE B, CARRENO F. Deformation and damage processes during tensile creep of ceramic-fibre-reinforced ceramic-matrix composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20(4):463-472.
- [20] WANG P R, LIU F Q, WANG H, et al. A review of third generation SiC fibers and SiC_f/SiC composites[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(12):2743-2750.
- [21] KOHYAMA A. Advanced SiC/SiC composite materials for fourth generation gas cooled fast reactors[J]. Key Engineering Materials, 2005, 287:16-21.
- [22] KATOH Y, DONG S M, KOHYAMA A. Thermo-mechanical properties and microstructure of silicon carbide composites fabricated by nano-infiltrated transient eutectoid process[J]. Fusion Engineering and Design, 2002, 61:723-731.
- [23] VINCI A, ZOLI L, LANDI E, et al. Oxidation behaviour of a continuous carbon fibre reinforced ZrB₂-SiC composite[J]. Corrosion Science, 2017, 123:129-138.
- [24] KIM C, GRUMMON D S. Processing and interface characteristics of graphite fiber reinforced tantalum carbide matrix composites[J]. Scripta Materialia, 1991, 25(10):2351-2356.
- [25] XIAO K S, GUO Q G, LIU Z J, et al. Influence of fiber coating thickness on microstructure and mechanical properties of carbon fiber-reinforced zirconium diboride based composites[J]. Ceramics International, 2014, 40(1):1539-1544.
- [26] VINCI A, ZOLI L, SCITI D, et al. Mechanical behaviour of carbon fibre reinforced TaC/SiC and ZrC/SiC composites up to 2100 °C[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(4):780-787.
- [27] 石林, 闫联生, 张强, 等. 碳纤维增强超高温陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 炭素, 2021(1):36-42.
SHI L, YAN L S, ZHANG Q, et al. Research progress on carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic matrix composites[J]. Carbon, 2021(1):36-42.
- [28] LI Q G, DONG S M, WANG Z, et al. Fabrication of a ZrC-SiC matrix for ceramic matrix composites *via in-situ* reaction and its application[J]. Ceramics International, 2013, 39(1):877-881.
- [29] SHEN X T, LIU L, LI W, et al. Ablation behaviour of C/C-ZrC composites in a solid rocket motor environment[J]. Ceramics International, 2015, 41(9):11793-11803.

- [30] 全永刚. Si-Zr 二元系合金反应熔渗改性 C/C 复合材料及其性能研究[D]. 长沙:国防科学技术大学, 2015.
TONG Y G. Preparation and properties of modified C/C composite by Si-Zr alloyed melt infiltration[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2015.
- [31] LIU L, ZHANG L L, FENG W, et al. Microstructure and properties of C/C-SiC composites prepared by reactive melt infiltration at low temperature in vacuum[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(6):8469-8472.
- [32] GAO Y Q, LIU Y S, WANG J, et al. Formation mechanism of Si-Y-C ceramic matrix by reactive melt infiltration using Si-Y alloy and properties of C/Si-Y-C composites[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(11):18976-18984.
- [33] 严春雷, 刘荣军, 张长瑞, 等. 气相渗硅制备 C/SiC 复合材料[J]. *航空制造技术*, 2014(6):66-71.
YAN C L, LIU R J, ZAHNG C R, et al. Preparation of C/SiC composites by gaseous Si infiltration[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2014(6):66-71.
- [34] WANG Y G, ZHU X J, ZHANG L T, et al. C/C-SiC-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with $\text{Si}_{0.87}\text{Zr}_{0.13}$ alloy[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(5):4337-4343.
- [35] ZHU Y L, WANG S, CHEN H M, et al. Fabrication and characterization of 3-D C_f/ZrC composites by low-temperature liquid metal infiltration[J]. *Composites Part B*, 2014, 56:756-761.
- [36] KUTEMEYER M, SCHOMER L, HELMREICH T, et al. Fabrication of ultra high temperature ceramic matrix composites using a reactive melt infiltration process[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(15):3647-3655.
- [37] ZENG Y, XIONG X, WANG D N, et al. Infiltration mechanism and factors influencing carbon/carbon-Zr-Ti-C composites prepared by liquid metal infiltration[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2014, 214(12):3150-3157.
- [38] 张莹, 王雅雷, 叶志勇, 等. 低温反应熔渗制备 C/C-SiC 复合材料的微观结构和力学性能[J]. *应用技术学报*, 2018, 18(4):317-323.
ZHANG Y, WANG Y L, YE Z Y, et al. Microstructure and mechanical properties of C/C-SiC materials fabricated by low-temperature reactive melt infiltration[J]. *Journal of Technology*, 2018, 18(4):317-323.
- [39] WANG D, WANG Y J, RAO J C, et al. Influence of reactive melt infiltration parameters on microstructure and properties of low temperature derived C_f/ZrC composites[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 568:25-32.
- [40] FAN X M, DANG X L, MA Y Z, et al. Microstructure, mechanical and ablation behaviour of C/SiC-Si with different preforms[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(17):23104-23110.
- [41] 倪德伟, 陈小武, 王敬晓, 等. $\text{C}_f/\text{ZrB}_2\text{ZrC-SiC}$ 超高温陶瓷基复合材料的设计、制备及性能[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(12):1661-1668.
NI D W, CHEN X W, WANG J X, et al. Design, fabrication and properties of $\text{C}_f/\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ ultra-high temperature ceramic matrix composites[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 46(12):1661-1668.
- [42] CHEN X W, FENG Q, KAN Y M, et al. Effects of preform pore structure on infiltration kinetics and microstructure evolution of RMI-derived $\text{C}_f/\text{ZrC-ZrB}_2\text{-SiC}$ composite[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(7):2683-2690.
- [43] CHEN X W, DONG S M, KAN Y M, et al. 3D $\text{C}_f/\text{SiC-ZrC-ZrB}_2$ composites fabricated *via* sol-gel process combined with reactive melt infiltration[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(15):3607-3613.
- [44] CHEN X W, DONG S M, KAN Y M, et al. Microstructure and mechanical properties of three dimensional $\text{C}_f/\text{SiC-ZrC-ZrB}_2$ composites prepared by reactive melt infiltration method[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(16):3969-3976.
- [45] YANG X, SU Z, HUANG Q Z, 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(8):702-710.
- [46] HE Z J, LI C, QI J L, et al. Pre-infiltration and brazing behaviors of C_f/C composites with high temperature Ti-Si eutectic alloy[J]. *Carbon*, 2018, 140:57-67.
- [47] SINGH M, BEHRENDT D R. Reactive melt infiltration of silicon-molybdenum alloys into microporous carbon preforms[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1995, 194(2):193-200.
- [48] AOKI T, OGASAWARA T, OKUBO Y, et al. Fabrication and properties of Si-Hf alloy melt-infiltrated Tyranno ZMI fiber/SiC-based matrix composites[J]. *Composites Part A*, 2014, 66:155-162.
- [49] SINGH M, BEHRENDT D R. Reactive melt infiltration of silicon-niobium alloys in microporous carbons[J]. *Journal of materials research*, 1994, 9(7):1701-1708.
- [50] LI Z Q, LI H J, ZHANG S Y, et al. Effect of reaction melt infiltration temperature on the ablation properties of 2D C/C-SiC-ZrC composites[J]. *Corrosion Science*, 2012, 58:12-19.
- [51] YIN X W, HE S S, ZHANG L T, et al. Fabrication and characterization of a carbon fibre reinforced carbon-silicon carbide-titanium silicon carbide hybrid matrix composite[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527(3):835-841.
- [52] 冉丽萍, 易茂中, 王朝胜, 等. 添加 Al 对 MSI 制备 C/C-SiC 复合材料组织和力学性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2006, 23(5):34-38.
RAN L P, YI M Z, WANG C S, et al. Influence of adding Al on the microstructure and mechanical properties of C/C-SiC composites fabricated by MSI[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2006, 23(5):34-38.
- [53] FAN S W, NING Y F, MA X, et al. Microstructure and mechanical properties of Fe-Si alloy modified C/C-SiC composites[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(17):21579-21589.
- [54] FAN S W, DU Y, HE L Y, et al. Microstructure and properties of $\alpha\text{-FeSi}_2$ modified C/C-SiC brake composites[J]. *Tribology International*, 2016, 102:10-18.
- [55] 徐永龙. C/C-Zr-Hf-Si 复合材料的熔盐辅助反应熔渗制备技术研究[D]. 长沙:中南大学, 2022.
XU Y L. Fabrication of C/C-Zr-Hf-Si composites *via* molten-salt-assisted reactive melt infiltration [D]. Changsha: Central

- South University, 2022.
- [56] XU Y L, SUN W, XIONG X, et al. Chloride salt assisted reactive molten infiltration method for C_f -UHTCs and their unique microstructure [J]. *Ceramics International*, 2020, 46 (5) : 6424-6435.
- [57] KONDO M, NAGASAKA T, XU Q, et al. Corrosion characteristics of reduced activation ferritic steel, JLF-1 (8.92Cr-2W) in molten salts Flibe and Flinak [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2009, 84(7):1081-1085.
- [58] KEISER J R, DEVAN J H, LAWRENCE E J. Compatibility of molten salts with type 316 stainless steel and lithium [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1979, 85:295-298.
- [59] XU Y L, SUN W, MIAO C M, et al. Ablation properties of C/C-UHTCs and their preparation by reactive infiltration of K_2MeF_6 ($Me = Zr, Ti$) molten salt [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(11):5405-5416.
- [60] SHEN Y Z, SUN W, XU Y L, et al. Structural characteristics and ablative behavior of YF_3 modified C/C-ZrC-SiC composites and their preparation by molten salt assisted reactive melt infiltration [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(4) : 1303-1314.
- [61] 冯志海, 刘宇峰, 张中伟, 等. 一种基于熔融渗硅工艺的复合材料、碳/碳多孔体及其制备方法: CN201810699996.8 [P]. 2018-11-13.
FENG Z H, LIU Y F, ZHANG Z W, et al. Preparing a carbon/carbon porous body used for preparing a composite material based on fused silicon infiltration technique: CN201810699996.8 [P]. 2018-11-13.
- [62] DONG S M, KATOH Y T, KOHYAMA A. Processing optimization and mechanical evaluation of hot pressed 2D Tyranno-SA/SiC composites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23(8):1223-1231.
- [63] DONG S M, KATOH Y T, KOHYAMA A. Preparation of SiC/SiC composites by hot pressing, using Tyranno-SA fiber as reinforcement [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86(1):26-32.
- [64] SHIMODA K, HINOKI T, KATOH Y, et al. Development of the tailored SiC/SiC composites by the combined fabrication process of ICVI and NITE methods [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, 384(2):103-108.
- [65] KOHYAMA A, KOHNO Y, KISHIMOTO H, et al. Industrialization of advanced SiC/SiC composites and SiC based composites; intensive activities at Muroran Institute of Technology under OASIS [C] // 3rd International Congress on Ceramics. Osaka, Japan: ICC, 2011:202002.
- [66] NOZAWA T, OZAWA K, ASAKURA Y, et al. Evaluation of damage accumulation behavior and strength anisotropy of NITE SiC/SiC composites by acoustic emission, digital image correlation and electrical resistivity monitoring [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, 455(1):549-553.
- [67] HINO T, HAYASHISHITA E, YAMAUCHI Y, et al. Helium gas permeability of SiC/SiC composite used for in-vessel components of nuclear fusion reactor [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2005, 73(1):51-56.
- [68] TERRANI K A, ANG C, SNEAD L L, et al. Irradiation stability and thermo-mechanical properties of NITE-SiC irradiated to 10 dpa [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 499:242-247.
- [69] SHIMODA K, PARK J S, HINOKI T, et al. Microstructural optimization of high-temperature SiC/SiC composites by NITE process [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, 386(30) : 634-638.
- [70] IDRIS M I, KONISHI H, IMAI M, et al. Neutron irradiation swelling of SiC and SiC_f /SiC for advanced nuclear applications [J]. *Energy Procedia*, 2015, 71:328-336.
- [71] FITRIANI P, SHARMA A S, YOON D H. Effects of sintering additives on the microstructural and mechanical properties of the ion-irradiated SiC_f /SiC [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 503:226-234.
- [72] PARISH C M, TERRANI K A, KIM Y J, et al. Microstructure and hydrothermal corrosion behavior of NITE-SiC with various sintering additives in LWR coolant environments [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(4):1261-1279.
- [73] 黄兹翔, 王峰, 贺智勇. 热压烧结工艺以及碳纤维含量对 C/SiC 复合材料性能的影响 [J]. *机械工程材料*, 2022, 46(6) : 44-48.
HUANG H X, WANG F, HE Z Y. Effect of hot pressing sintering process and carbon fiber content on properties of C/SiC composites [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2022, 46(6) : 44-48.
- [74] HU P, GUI K X, HONG W H, et al. High-performance ZrB_2 -SiC- C_f composite prepared by low-temperature hot pressing using nanosized ZrB_2 powder [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(6):2317-2324.
- [75] HONG W H, GUI K X, HU P, et al. Preparation and characterization of high-performance ZrB_2 -SiC- C_f composites sintered at 1450 °C [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2017, 6(2) : 110-119.
- [76] LIU Y, CHENG Y H, MA D H, et al. Continuous carbon fiber reinforced ZrB_2 -SiC composites fabricated by direct ink writing combined with low-temperature hot-pressing [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(9):3699-3707.
- [77] HU P, ZHANG D Y, DONG S, et al. A novel vibration-assisted slurry impregnation to fabricate C_f / ZrB_2 -SiC composite with enhanced mechanical properties [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(4):798-805.
- [78] ZHANG D Y, HU P, DONG S, et al. Oxidation behavior and ablation mechanism of C_f / ZrB_2 -SiC composite fabricated by vibration-assisted slurry impregnation combined with low temperature hot pressing [J]. *Corrosion Science*, 2019, 161:108181.
- [79] 桂凯旋, 刘方瑜, 王刚, 等. ZrB_2 -SiC- C_{sf} 超高温陶瓷复合材料碳纤维损伤抑制研究 [J]. *人工晶体学报*, 2018, 47(2):418-423.
GUI K X, LIU F Y, WANG G, et al. Inhibited degradation of carbon fibers in ZrB_2 -SiC- C_{sf} ultra-high temperature ceramic composites [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2018, 47(2):418-423.
- [80] URQUHART A W. Novel reinforced ceramics and metals: a review of Lanxide composite technologies [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1991, 144(1):75-82.

- [81] 赵敬忠, 金志浩. Lanxide 陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2002(6): 46-52.
ZHAO J Z, JIN Z H. Progress in Lanxide ceramic matrix composites[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2002(6): 46-52.
- [82] AGHAJANIAN M K, MACMILLAN N H, KENNEDY C R, et al. Properties and microstructures of Lanxide Al_2O_3 -Al ceramic composite materials [J]. Journal of Materials Science, 1989, 24(2): 658-670.
- [83] FAREED A S, SONUPARLAK B, LEE C T, et al. Mechanical properties of 2-D nicalon fiber-reinforced LANXIDE aluminum oxide and aluminum nitride matrix composites[J]. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1990, 7: 782-794.
- [84] AGHAJANIAN M K, BIEL J P, SMITH R G. AlN matrix composites fabricated *via* an infiltration and reaction approach[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 77(7): 1917-1920.
- [85] HE Q C, LU J H, WANG Y W, et al. Effects of joint processes of CLVD and PIP on the microstructure and mechanical properties of C/C-ZrC composites[J]. Ceramics International, 2016, 42(15): 17429-17435.
- [86] LI J X, LIU Y S, HE F, et al. Preparation and properties of SiC/SiC-SiYC with excellent water-oxygen corrosion resistance [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(14): 6606-6611.
- [87] JIANG J M, WANG S, LI W, et al. Preparation of 3D C_f /ZrC-SiC composites by joint processes of PIP and RMI[J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 607: 334-340.
-
- 基金项目:** 国家自然科学基金项目(92060202)
收稿日期: 2024-07-22; **修订日期:** 2024-10-17
通讯作者: 刘永胜(1975—), 男, 教授, 博士, 研究方向为抗水腐蚀/高导热陶瓷基复合材料、陶瓷材料的增材制造技术及陶瓷/陶瓷基复合材料超快激光加工技术等, 联系地址: 陕西省西安市碑林区友谊西路127号西北工业大学超高温结构复合材料重点实验室(710072), E-mail: yongshengliu@nwpu.edu.cn
- (本文责编: 齐书涵)