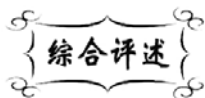


中图分类号: TQ174  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2019) 05-0293-20  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2019.05.001



# 反应熔渗 $C_f/(ZrB_2)-ZrC-SiC$ 超高温陶瓷基复合材料的优化制备及性能

倪德伟<sup>1,2</sup>, 陈小武<sup>1,2</sup>, 王敬晓<sup>1,2</sup>, 陈博文<sup>1,2</sup>, 姜佑霖<sup>1,2</sup>, 董绍明<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 中国科学院上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050

<sup>2</sup> 中国科学院上海硅酸盐研究所 结构陶瓷与复合材料工程研究中心, 上海 200050

**摘要:** 受熔渗动力学控制, 常规反应熔渗制备的超高温陶瓷基复合材料易存在纤维/界面损伤, 基体大尺寸金属残留等问题, 严重影响复合材料性能。近年来, 中国科学院上海硅酸盐研究所建立了基于溶胶-凝胶预成型体孔隙结构设计的超高温陶瓷基复合材料反应熔渗新方法, 揭示了预成型体孔隙结构对复合材料基体分布、界面损伤及性能的影响规律; 发现反应熔渗超高温陶瓷基复合材料界面锆元素聚集现象, 并首次提出反应-类熔融界面损伤机制; 提出准连续  $ZrC$  界面保护结构设计思路, 有效缓解了反应熔渗纤维/界面损伤, 实现反应熔渗  $C_f/(ZrB_2)-ZrC-SiC$  超高温陶瓷基复合材料性能大幅提升。

**关键词:** 超高温陶瓷基复合材料; 反应熔渗; 多孔预成型体结构设计; 界面损伤

## Fabrication and Properties of $C_f/(ZrB_2)-ZrC-SiC$ Composites by Improved Reactive Melt Infiltration

NI De-Wei<sup>1,2</sup>, CHEN Xiao-Wu<sup>1,2</sup>, WANG Jing-Xiao<sup>1,2</sup>, CHEN Bo-Wen<sup>1,2</sup>,  
JIANG You-Lin<sup>1,2</sup>, DONG Shao-Ming<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

<sup>2</sup> Structural Ceramics and Composites Engineering Research Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

**Abstract:** Due to the influence of infiltration kinetics, composites fabricated by conventional reactive melt infiltration (RMI) method may have the disadvantages of bulky metal residuals and fiber/interphase degradation, leading to poor properties of the composites. In recent years, a novel RMI approach was developed by Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences (SICCAS) to fabricate high performance ultra-high temperature ceramic matrix composites

收稿日期: 2018-07-13

收到修改稿日期: 2018-07-14

通讯作者: 倪德伟 (1983-), 男, 重庆梁平人, 副研究员。E-mail: deweini@mail.sic.ac.cn。

( $C_f/UHTCs$ ) based on sol-gel structure design of porous preforms. The internal relationships of the preform pore structures on the matrix distribution, interphase erosion and composite properties were revealed. It is indicated that Zr element tended to aggregate at eroded interphase of the RMI- $C_f/UHTCs$  composites. For the first time, a hybrid interphase erosion mechanism of chemical reaction and physical melting was proposed. A potential solution to mitigate fibers/interphase degradation was developed by a quasi-continuous ZrC interphase protection design, leading to substantially improved properties of the RMI- $C_f/(ZrB_2)-ZrC-SiC$  composites.

**Keywords:** UHTCs matrix composite; Reactive melt infiltration; Structure design of porous preform; Interphase erosion

以过渡金属硼化物和碳化物为主要代表的超高温陶瓷 (Ultra-High Temperature Ceramics, UHTCs), 如  $ZrB_2$ 、 $ZrC$ 、 $HfB_2$ 、 $HfC$  和  $TaC$  等, 熔点超过  $3000^\circ C$ , 耐超高温, 抗氧化烧蚀性能优良<sup>[1,2]</sup>。除此之外, UHTCs 还具有非常高的硬度、良好的耐磨性、机械强度以及较高的热导率 (相对于其它陶瓷材料)。由于这些特点, UHTCs 是热防护系统的理想材料, 尤其是在要求化学性质和结构稳定的高超声速飞行器热防护极端高温工作环境中。20 世纪末到本世纪初, 美国艾姆斯研究中心与美国空军、桑迪亚国家实验室联合, 先后两次开展以超高温陶瓷为尖锐鼻锥的 SHARP-B1/B2 飞行器飞行试验, 证实了 UHTCs 是具有良好应用前景的超高温耐烧蚀结构材料<sup>[3]</sup>。但是陶瓷材料固有的脆性限制了 UHTCs 在航空航天领域的应用。采用连续纤维 (如 C 纤维) 为增强体、以超高温陶瓷及其复合陶瓷为基体所制备的超高温陶瓷基复合材料 ( $C_f/UHTCs$ ) 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, 具有突出的耐超高温性能、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<sup>[4-8]</sup>。

近年来, 世界各国对超高温陶瓷基复合材料展开了大量研究, 其制备方法主要包括: 先驱体浸渍-裂解 (Precursor Infiltration and Pyrolysis, PIP)<sup>[8-11]</sup>、化学气相渗透 (Chemical Vapor Infiltration, CVI)<sup>[12]</sup>、反应熔渗 (Reactive Melt Infiltration, RMI)<sup>[5-8,11,13-16]</sup>等。PIP 及 CVI 方法都难以获得致密的超高温陶瓷基复合材料, 且存在制备周期长等缺点。RMI 工艺能够通过一次成型制备致密且基本无缺陷的基体, 而且预成型件与构件之间结构尺寸变化小, 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。其基本原理是熔融金属或合金在毛细管力的作用下渗入到多孔预成型体内部, 与多孔体发生原位反应形成所需材料, 在超高温陶瓷基复合材料的制备中容易获得高致密、高含量超高温陶瓷相以及高的基体结合强度。因此, 反应熔渗超高温陶瓷基复合材料近年来受到非常广泛的关注, 已成为国内外超高温陶瓷基复合材料研制的热点之一。

## 1 反应熔渗超高温陶瓷基复合材料 (RMI- $C_f/UHTCs$ ) 的研究进展

与 RMI 已广泛应用于  $SiC$  基复合材料制备相比, RMI- $C_f/UHTCs$  的相关研究工作起步较晚。20 世纪 90 年代, 美国宾夕法尼亚大学与 Lanxide 公司合作<sup>[17,18]</sup>率先开展了 RMI 熔渗金属 Zr 制备  $C_f/UHTCs$  复合材料的研究。此后, 韩国 Woo 等人<sup>[19]</sup>通过在  $1900^\circ C$  下熔渗金属 Zr, 制备了  $ZrB_2-ZrC-Zr$  基复合材料。美国 Ultramet 公司<sup>[20]</sup>在反应熔渗制备超高温陶瓷基复合材料领域处于领先地位, 成功研制了高性能  $C_f/ZrC$ 、 $C_f/HfC$ 、 $C_f/ZrC-SiC$ 、 $C_f/HfC-SiC$  等超高温陶瓷基复合材料。研制的  $C_f/ZrC$  复合材料燃烧室经  $2871^\circ C$  激光烧蚀考核 300 s 后质量烧蚀率仅为  $0.0045 g/cm^2$ ; 该燃烧室在 NASA 经多次热试车考核 (试车温度高达  $2399^\circ C$ ) 内壁仍保持完好, 几乎没有明显的冲刷烧蚀痕迹 (图 1)。本世纪初 Ultramet 公司<sup>[21,22]</sup>采用 RMI 方法首次制备了  $C_f/HfC$  基复合材料。此后国

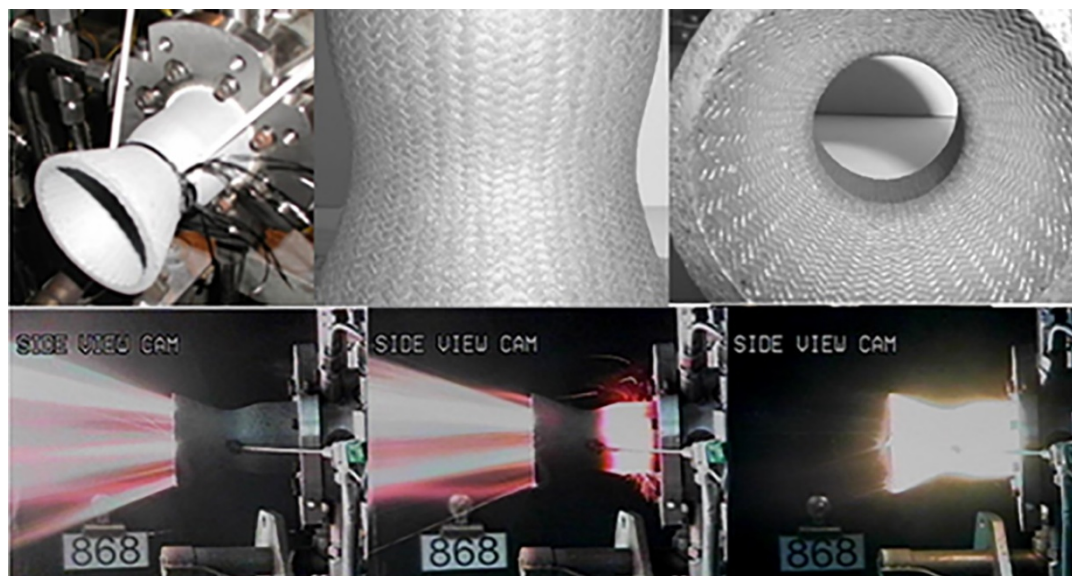


图 1 美国 Ultramet 公司制备的 RMI-C<sub>f</sub>/ZrC 复合材料燃烧室及其热试车考核<sup>[20]</sup>  
Figure 1 RMI-C<sub>f</sub>/ZrC combustion chamber prepared by US Ultramet and their thermal testing<sup>[20]</sup>

防科技大学也开展了 RMI 制备 Hf 系超高温陶瓷基复合材料的研究。与 Zr 相比, Hf 基原料价格昂贵且密度较高, 目前国内外对于 C<sub>f</sub>/UHTCs 超高温陶瓷基复合材料的研究主要集中于 Zr 基复合材料。

研究表明, 合理设计熔体成分可以改善浸渗过程中熔体与预成型体的润湿行为, 降低熔渗温度, 减少高温熔体对纤维的损伤, 如采用 Zr-Si 或 Zr-B 等共晶成分熔体代替纯 Zr, 可以在降低工艺温度的同时引入 SiC、ZrB<sub>2</sub> 等物相。Tong 等人<sup>[16]</sup>以 ZrSi<sub>8.8</sub> 合金为原料在 1600°C ~ 1800°C 熔渗制备了 C<sub>f</sub>/C-ZrC 基复合材料, 与熔渗纯 Zr 相比制备温度下降了近 300°C。Wang 等人<sup>[15]</sup>采用 Si<sub>0.87</sub>Zr<sub>0.13</sub> 合金经 1800°C 熔渗制备了 C<sub>f</sub>/C-SiC-ZrC 复合材料, 材料抗弯强度高达 205 MPa, 烧蚀性能与 C<sub>f</sub>/C-ZrC 相比也有较大改善。Wang 等人<sup>[6]</sup>采用 ZrSi<sub>2</sub> 合金熔渗制备了 C<sub>f</sub>/ZrC-SiC 复合材料, 由于熔渗温度高达 1850°C, 纤维损伤严重, 材料抗弯强度仅为 95 MPa。类似地, Pi 等人<sup>[23]</sup>在 1800°C 下熔渗 ZrSi<sub>2</sub> 合金制备的 2D-C<sub>f</sub>/SiC-ZrB<sub>2</sub>-ZrC 材料力学性能提升至 380 MPa, 但由于熔体渗透性不足导致材料致密度较低 (开口气孔率 10.0%, 密度 2.23 g/cm<sup>3</sup>), 与 Wang 等人在 1850°C 条件下制备的材料相差较大 (开口气孔率 4.6%, 密度 3.36 g/cm<sup>3</sup>)。虽然有学者采用更低熔点的 Zr-Cu 合金在 1000°C ~ 1400°C 条件下制备了 C<sub>f</sub>/ZrC 基复合材料<sup>[24]</sup>, 但由于金属 Cu 的大量残余, 材料的高温性能下降严重, 目前使用较少。

受反应熔渗动力学限制, 常规 RMI 工艺制备陶瓷基复合材料, 金属熔融反应新生成产物会对预成型体内部孔隙表面形成包覆, 使得熔渗反应扩散传质速率下降, 导致制备的材料中容易存在大尺寸金属残留; 同时, 高温熔体容易侵蚀纤维/界面, 严重影响复合材料性能 (图 2)。近年来, 中国科学院上海硅酸盐研究所建立了基于溶胶-凝胶预成型体孔隙结构设计的超高温陶瓷基复合材料反应熔渗新方法; 发现反应熔渗超高温陶瓷基复合材料界面锆元素聚集现象。并提出反应-类熔界面损伤机制; 提出了准连续 ZrC 界面保护结构设计思路, 有效缓解了反应熔渗纤维/界面损伤, 大幅提升材料性能<sup>[7, 25-31]</sup>。本文主要针对该方面的研究进展进行了回顾和总结。

## 2 基于溶胶-凝胶预成型体结构设计的超高温陶瓷基复合材料反应熔渗方法

反应熔渗过程中, 熔渗预成型体的孔隙结构对熔体渗流、原位反应以及超高温陶瓷基体相的形

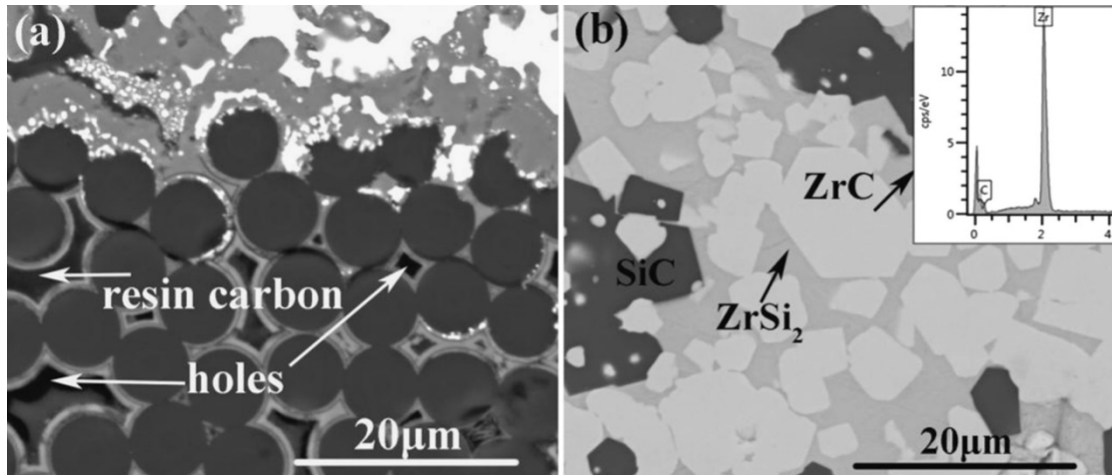


图 2 RMI- $C_f/ZrC-SiC$  复合材料中的 (a) 纤维/界面损伤及 (b) 金属残留<sup>[6]</sup>  
 Figure 2 (a) Fibers/interphase erosion and (b) bulky metal residues in RMI- $C_f/ZrC-SiC$ <sup>[6]</sup>

貌结构具有决定性影响, 因此, 基于孔隙调控原理对熔渗预成型体孔隙结构进行调控和修饰, 对于改善材料制备和提升材料性能具有重要意义<sup>[32-35]</sup>。通常, 针对熔渗多孔预成型体制备和孔隙结构调控的手段主要是浸渍-裂解和化学气相沉积等方法。由于工艺因素的局限性, 这类方法制备的预成型体通常存在孔隙结构不均匀的问题, 难以实现孔隙结构的灵活调控。为了深入研究孔隙结构对熔体渗流行为的影响, 就必须借助其它多孔体制备方法以实现熔渗预成型体的可控制备和孔隙结构的灵活调控。

基于此, 中国科学院上海硅酸盐研究所提出基于溶胶-凝胶预成型体结构设计的超高温陶瓷基复合材料反应熔渗, 其工艺路线如图 3 所示。首先采用溶胶-凝胶方法在纤维预制体内引入  $B_4C-C/ZrC-C$  多孔体获得  $C_f/B_4C-C$  或  $C_f/ZrC-C$  多孔预成型体结构, 再结合熔渗  $Si-Zr/Si$  合金, 原位反应生成  $ZrB_2-ZrC-SiC/ZrC-SiC$  基体, 最终获得高致密  $C_f/ZrB_2-ZrC-SiC$  以及  $C_f/ZrC-SiC$  超高

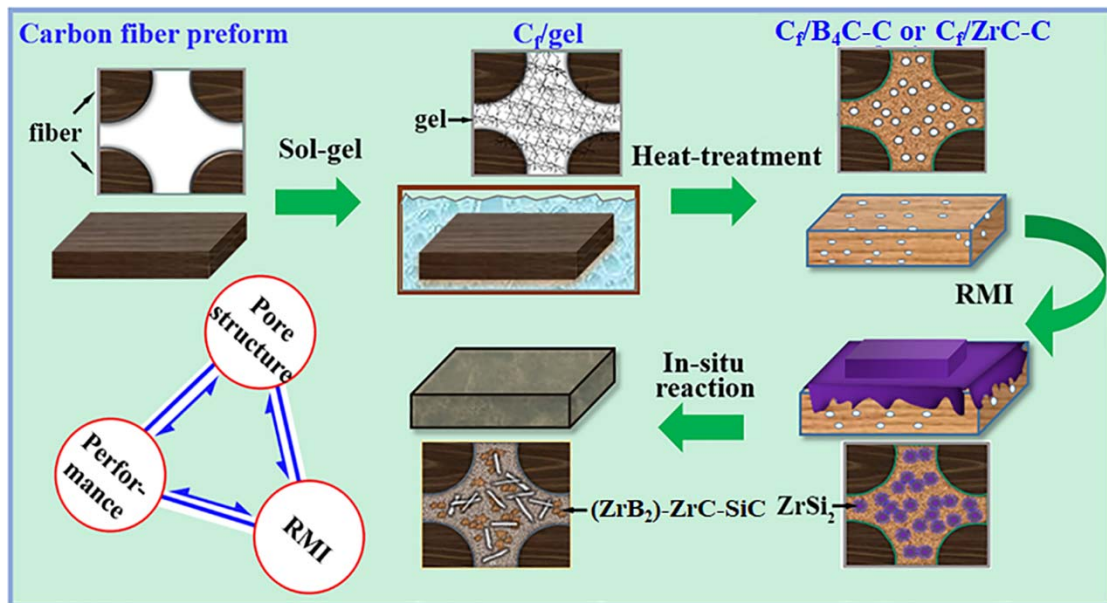


图 3 基于溶胶-凝胶预成型体结构设计的  $C_f/UHTCs$  复合材料反应熔渗工艺路线  
 Figure 3 Fabrication scheme of  $C_f/UHTCs$  composites based on preform microstructures design via sol-gel processing

温陶瓷基复合材料。该制备思路的关键在于：溶胶-凝胶方法合成的  $B_4C-C/ZrC-C$  多孔体既是金属熔体的渗入通道又是原位反应介质，通过溶胶-凝胶调控多孔体结构可同时实现对 RMI 熔渗动力学过程和基体相原位生成过程的控制，优化 RMI- $C_f/UHTCs$  复合材料结构，提升材料性能。

### 3 预成型体孔隙结构设计与超高温陶瓷基复合材料结构性能优化

如前所述，熔渗预成型体的孔隙结构对熔体渗流、原位反应过程以及超高温陶瓷基体的形貌结构具有重要影响。采用溶胶-凝胶方法，可以实现对预成型体孔隙结构的灵活调控。通常， $C_f/B_4C-C$  多孔预成型体孔隙结构的调控主要是通过改变溶胶凝胶浸渍-裂解-碳热还原循环次数（即改变多孔预成型体内  $B_4C-C$  的含量）来实现的。由于纤维预制体本身存在着纤维束内和束间极不均匀的孔隙结构，单纯依靠改变浸渍次数很难改变这种孔隙结构的不均匀属性。图 4 所示为经过 5 次浸渍-裂解-碳热还原所制备的  $C_f/B_4C-C$  多孔预成型体的孔径分布，预成型体孔隙率为 31.3%，平均孔径为  $36.9 \mu m$ ，孔径分布范围较宽，在  $0 \mu m \sim 150 \mu m$  都有分布，并表现出明显的双峰分布。这种预成型体不均匀的孔隙结构显然是受纤维束间和束内不均匀孔隙结构的影响。预成型体不均匀的孔隙结构将影响熔体的渗流行为，大孔径的束间孔容易形成  $ZrSi_2$  熔体残余。

针对纤维预制体的结构特征，对纤维束内和束间孔采用分区调控思路有望制备出具有均匀孔隙结构的  $C_f/B_4C-C$  预成型体，其制备原理图如图 5 所示。首先采用低粘度的 B-O-C 凝胶溶液浸渍碳纤维预制体，低粘度凝胶主要停留在纤维束内的小孔隙中，经过多次浸渍-裂解处理，纤维束内孔隙即可被凝胶裂解物 ( $B_2O_3-C$ ) 填满，而纤维束间依然保持最初的孔隙结构。之后，再采用高粘度的

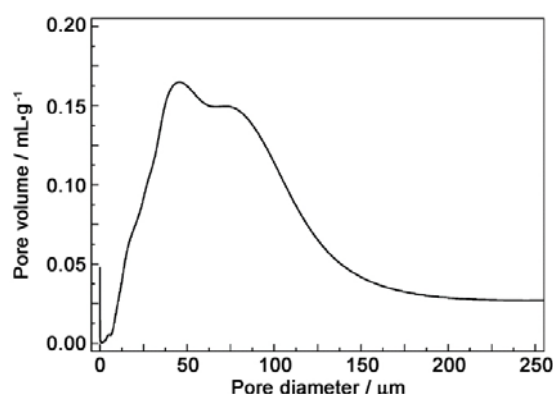


图 4 常规溶胶-凝胶方法制备的  $C_f/B_4C-C$  多孔预成型体孔径分布特点

Figure 4 Pore size distribution of  $C_f/B_4C-C$  preform based on conventional sol-gel

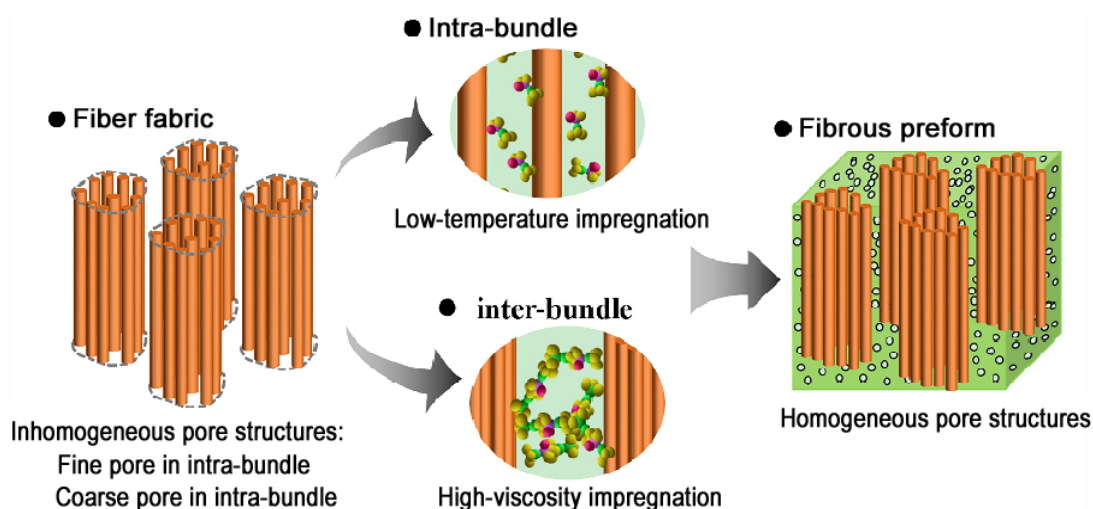


图 5 分区调控制备均匀孔隙结构熔渗预成型体原理<sup>[31]</sup>

Figure 5 Preforms with homogeneous pore structures obtained by multi-region controlling impregnation<sup>[31]</sup>

凝胶溶液浸渍碳纤维预制体, 高粘度凝胶主要填充束间孔隙, 同样经过数次浸渍-裂解处理后, 束间孔隙将被 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 分割成小孔隙。最后经过高温碳热还原处理, 即可得到具有均匀孔隙结构的 C<sub>f</sub>/B<sub>4</sub>C-C 多孔预成型体。

基于上述预成型体孔隙结构分区调控思路, 制备了 3 种具有不同孔隙结构的 C<sub>f</sub>/B<sub>4</sub>C-C 预成型体, 分别标记为 Pre-1, Pre-2 和 Pre-3, 其孔隙结构特征如图 6 所示。三种预成型体的孔径分布均表现为典型的单峰分布 (图 6), 主峰位于 50 μm ~ 100 μm 位置。对孔径分布曲线位于 0 μm ~ 10 μm 的部分进行局部放大 [图 6 (b)], 可以看到在 2 μm ~ 8 μm 处具有明显的分布峰。但是孔径分布曲线的次峰与主峰相比, 体积分数要小很多, 对反应熔渗过程的影响几乎可以忽略不计。从 Pre-1 到 Pre-3, 预成型体的孔隙率和平均孔径都依次增大 (表 1)。

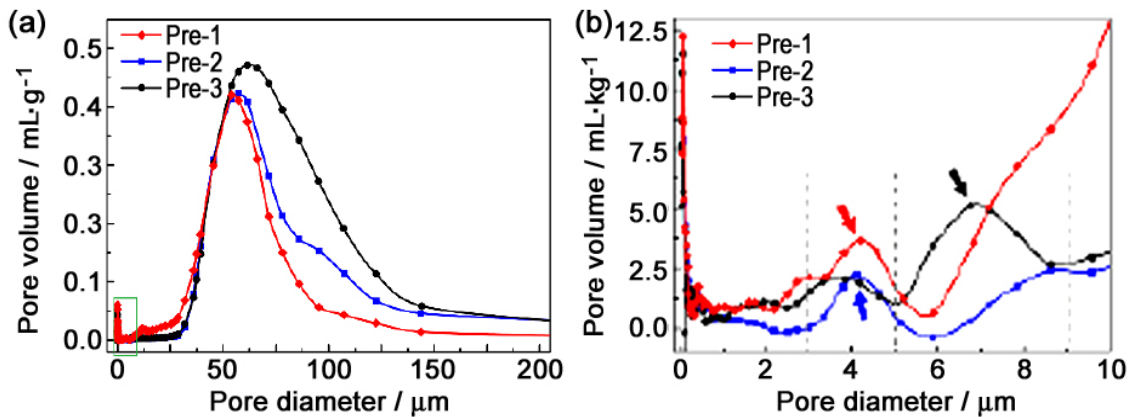


图 6 三种 C<sub>f</sub>/B<sub>4</sub>C-C 多孔预成型体的孔径分布<sup>[29]</sup>  
Figure 6 Pore size distributions of 3 kinds of porous C<sub>f</sub>/B<sub>4</sub>C-C preforms<sup>[29]</sup>

表 1 三种多孔 C<sub>f</sub>/B<sub>4</sub>C-C 预成型体的孔隙参数  
Table 1 Pore parameters of 3 kinds of porous C<sub>f</sub>/B<sub>4</sub>C-C preforms

	Porosity / %	Pore diameter / μm	Density / g·cm <sup>-3</sup>
Pre-1	23.7 ± 0.1	50.54 ± 1.20	1.48 ± 0.03
Pre-2	25.9 ± 0.1	58.01 ± 2.70	1.44 ± 0.02
Pre-3	29.2 ± 0.0	63.68 ± 2.50	1.35 ± 0.02

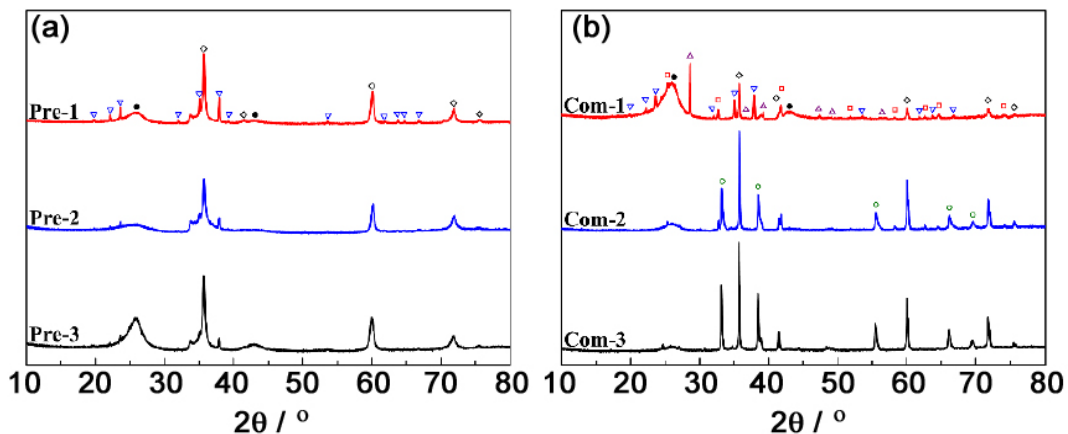


图 7 三种 C<sub>f</sub>/B<sub>4</sub>C-C 多孔预成型体熔渗前后的 XRD 图谱<sup>[29]</sup>  
Figure 7 XRD patterns of 3 kinds of porous C<sub>f</sub>/B<sub>4</sub>C-C preforms before and after RMI<sup>[29]</sup>  
(●: C; ◇ SiC; ▽ B<sub>4</sub>C; □ ZrB<sub>2</sub>; ○ ZrC; △ ZrSi<sub>2</sub>)

Pre-1, Pre-2 和 Pre-3 熔渗后得到的复合材料分别标记为 Com-1, Com-2 和 Com-3。熔渗前后的 XRD 图谱 (图 7) 对比表明熔渗后  $B_4C-C$  多孔体与  $ZrSi_2$  发生原位反应, 生成  $ZrB_2-ZrC-SiC$  基体。除 Com-1 外, Com-2 和 Com-3 的 XRD 衍射谱中未观察到明显的  $B_4C$  和  $ZrSi_2$  衍射峰, 表明  $B_4C-C$  与  $ZrSi_2$  已完全反应并转变为  $ZrB_2-ZrC-SiC$  基体。

$C_f/B_4C-C$  多孔预成型体 (Pre-1、Pre-2 和 Pre-3) 和对应的 RMI- $C_f/ZrB_2-ZrC-SiC$  复合材料 (Com-1、Com-2 和 Com-3) 横截面微观形貌示于图 8。与图 6 (a) 所示结果相吻合, 从微观形貌上看, Pre-1、Pre-2 和 Pre-3 的束间孔尺寸依次增大, 而束内孔没有明显差别 [图 8 (a)~(c)]。Pre-1 具有最小的孔隙结构, 熔渗后的材料 (Com-1) 形貌具有典型的基体/纤维束分割特征 [图 8 (d)、(g)]。而 Pre-3 具有最大的孔隙结构, 熔渗后的材料 (Com-3) 表现为纤维束间和束内的基体均匀分布 [图 8 (f)、(i)]。Pre-2 的孔隙结构尺寸介于 Pre-1 和 Pre-3 之间, 其熔渗后的材料 (Com-2) 从形貌结构上几乎是 Com-1 和 Com-3 的中间态。从熔体渗流角度看, Com-2 [图 8 (e)、(h)] 表现出完全渗流的状态, 即束间和束内孔都被熔体填充, 这一特征与 Com-3 相似; 但从基体分布看, Com-2 又表现出与 Com-1 相似的基体/纤维束分割现象。结合流体渗流动力学和孔隙结构特征, 可以比较直观地理解 Com-1 和 Com-3 形貌产生的原因。由于 Pre-1 具有较小的束间孔, 熔体渗入会受到很大的粘滞阻力, 熔体的渗流速率远小于 Pre-2 和 Pre-3。考虑到原位反应致使孔径减小, 那么在熔体到达纤维束内时, 束间的孔隙已

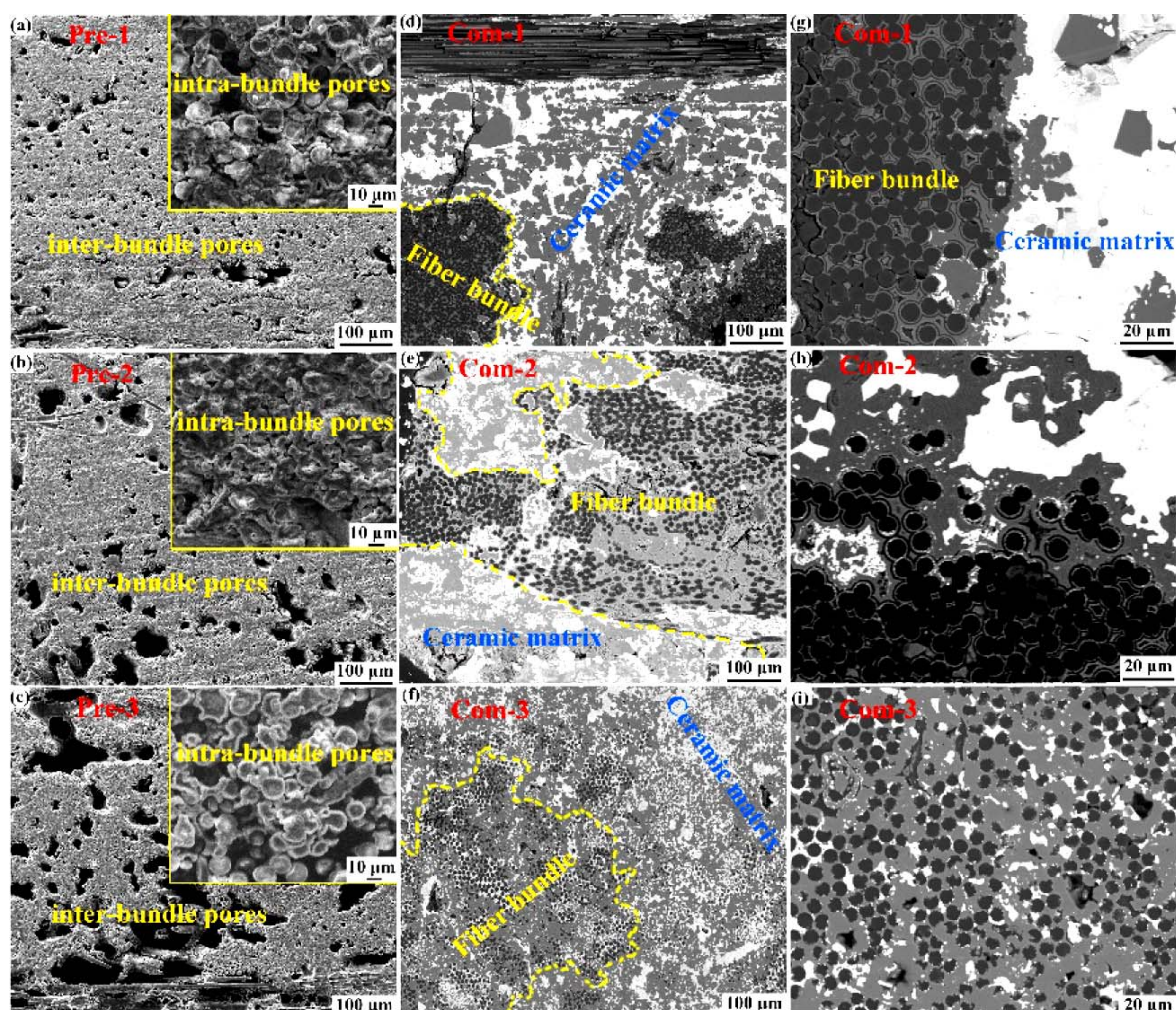


图 8  $C_f/B_4C-C$  预成型体和 RMI- $C_f/SiC-ZrC-ZrB_2$  复合材料横截面 SEM 照片<sup>[29]</sup>  
Figure 8 SEM images of cross-sections of (a ~ c) the  $C_f/B_4C-C$  preforms and (d ~ i) RMI-composites<sup>[29]</sup>

经降至很小甚至出现闭孔。这些因素最终导致熔体难以进入纤维束内, 即出现基体/纤维束分割现象。而 Pre-3 的大尺寸孔隙能够使熔体以较快的速率快速进入束间孔, 同时大的孔隙即使出现孔径减小依然足以保证熔体能够进入束内孔。Pre-2 的渗流过程接近二者的临界状态, 部分熔体能够进入纤维束内, 但依然存在闭孔导致的熔体不能完全进入束内。需要注意的是, Pre-3 虽然表现出熔体完全渗入纤维束内的理想熔渗状态, 但也出现了很明显的纤维损伤 [图 8 (i)], 过多的熔体渗入纤维束内并不利于获得高性能的材料。

考察孔隙结构对 RMI 过程的影响, 关键在于建立预成型体孔径随熔渗时间变化的函数关系, 以预测具有一定孔径的孔隙结构在 RMI 过程中何时发生闭孔现象, 并通过调控孔隙结构来避免闭孔的发生, 以避免基体不均匀分布。RMI 过程中,  $B_4C-C$  中的 C 原子和 B 原子溶解于  $ZrSi_2$  熔体中, 与  $ZrSi_2$  熔体中的 Zr 和 Si 结合生成  $ZrB_2-ZrC-SiC$  生成物, 并在孔壁表面以固相层形式析出, 随着 RMI 过程的进行而不断生长增厚。在高温条件下, C、B 原子与  $ZrSi_2$  熔体原子的化学反应可以快速完成, 孔壁表面固相层的生长增厚主要受扩散过程控制。

基于扩散机制控制的固相层生长过程, 预成型体孔径  $r$  与时间  $t$  之间的关系如下:

$$t = \frac{M_{Zr} \rho_{ZrC} r_0^3}{6M_{ZrC} D_{C/ZrC} \rho_{Zr}} \left[ 1 = 3 \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 + 2 \left( \frac{r}{r_0} \right)^3 \right] \quad (1)$$

$$D_{C/ZrC} = 6500 \exp(-27.5N_c) \exp\left(-\frac{35600}{T}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (2)$$

将式 (2) 代入式 (1), 并将材料参数  $M_{Zr} = 91 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M_{ZrC} = 103 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\rho_{Zr} = 6.49 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\rho_{ZrC} = 6.73 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  和  $D_{C/ZrC} = 5.52 \times 10^{-14}$ , 可得到:

$$t = 4.592 \times 10^{10} r_0^2 \left[ 1 = 3 \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 + 2 \left( \frac{r}{r_0} \right)^3 \right] \quad (3)$$

根据上式计算所得到的结果如图 9 所示。

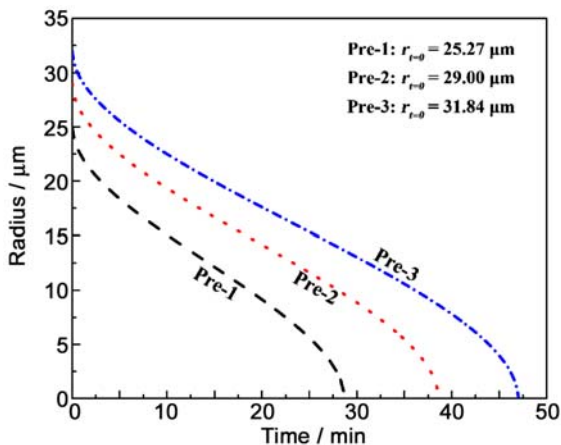


图 9 基于扩散控制的多孔预成型体孔径-时间变化曲线<sup>[29]</sup>

Figure 9 Pore radius-infiltration time curves based on diffusion-controlled principle<sup>[29]</sup>

可以看出, 随着 RMI 过程的进行, 预成型体的孔径随时间迅速减小。Pre-1 孔径减小到 0 所需时间为 28.7 min, 而 Pre-2 和 Pre-3 所需时间则分别为 38.6 min 和 47.0 min。由于实验中反应熔渗时间为 40 min, Pre-1 在 RMI 过程结束前孔径就已经减小到 0, 即熔体无法进入纤维束内, 导致 RMI 材料表现出基体聚集分布在纤维束间。而 Pre-3 在 RMI 结束后孔径仍未减小到 0, 因此熔体能够充分进入纤维束内, RMI 后得到的材料表现出均匀的基体分布。而 Pre-2 介于中间状态。基于扩散机制控制建立的孔径  $r$  与时间  $t$  能够很好地与实验结果吻合, 因此可以确认 RMI 过程中反应层的生成过程受扩散机制控制。根据  $r-t$  变化关系的计算结果, 可以为材料制备的进一步优化提供理论指导。



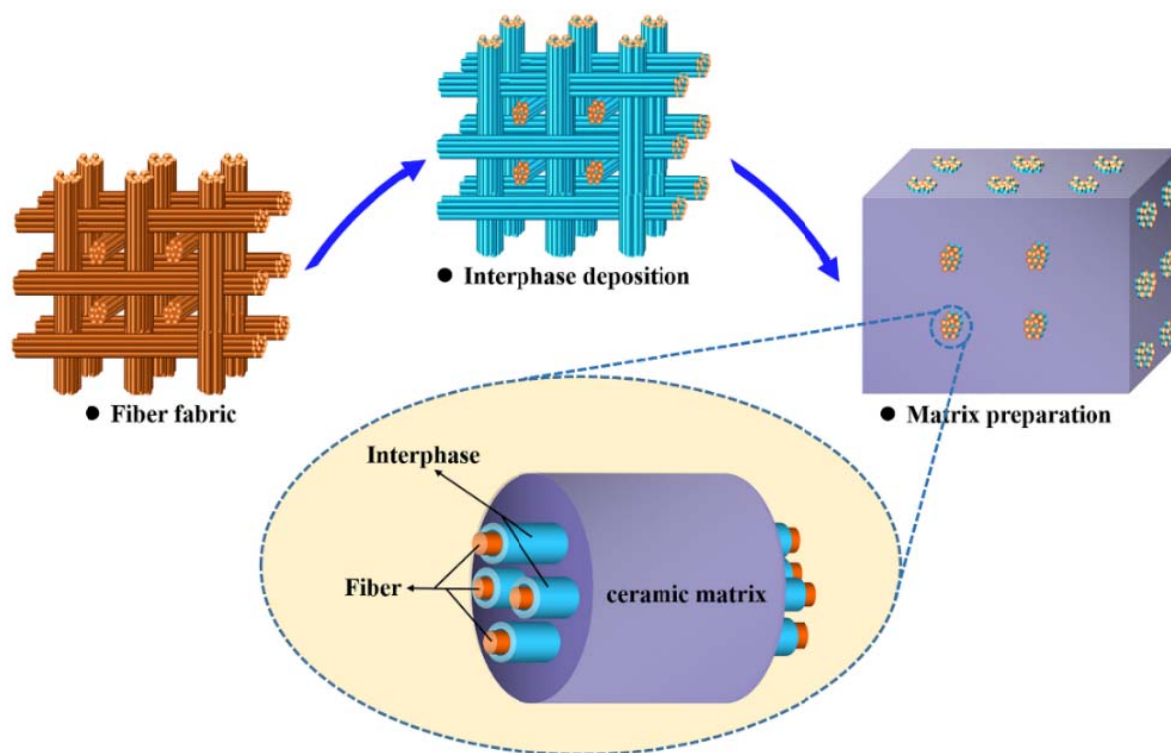


图 10 纤维增强陶瓷基复合材料组成单元和制备原理<sup>[27]</sup>  
Figure 10 Basic unit cell and preparation process of fiber reinforced CMC<sup>[27]</sup>

#### 4 反应熔渗超高温陶瓷基复合材料的界面损伤

界面是决定复合材料性能的关键因素，是超高温陶瓷基复合材料研究领域的焦点问题。纤维增强陶瓷基复合材料组成单元和制备原理如图 10 所示。

通过前面的分析发现，纤维与基体之间的界面（甚至纤维本身）很容易在 RMI 过程中遭受  $ZrSi_2$  熔体的侵蚀损伤，导致  $C_f/ZrB_2-ZrC-SiC$  复合材料力学性能恶化。事实上，几乎所有 RMI 制备的纤维增强陶瓷基复合材料都存在这种界面损伤现象。以下以多层  $(PyC-SiC)_2$  界面为例揭示界面在 RMI 过程中的损伤行为和相应的损伤机理。

##### 4.1 损伤界面形貌结构分析

$ZrSi_2$  熔体在进入  $C_f/B_4C-C$  预制体的 RMI 过程中，不仅会与  $B_4C-C$  反应生成  $SiC-ZrC-ZrB_2$ ，还会与  $(PyC-SiC)_2$  界面反应，使得界面遭受侵蚀，损伤界面的显微形貌如图 11 所示。

图 12 所示为损伤界面能谱分析结果，损伤纤维/界面处聚集了大量 Zr 元素。相比于 Si，Zr 与 PyC 的反应在热力学上具有更高的反应活性，因此在  $ZrSi_2$  侵蚀界面的过程中，Zr 优先与 PyC 结合，导致 Zr 元素在损伤界面处富集。

为进一步揭示界面损伤机理，对损伤界面进行了 TEM 分析，结果如图 13 所示。损伤界面由两个区域构成：II 和 III [图 13 (a)、(b)]。经电子衍射花样确认，II 区为 ZrC 相 [图 13 (f)]，III 区为 SiC 相 [图 13 (e)]。Zr 甚至穿过 SiC 层，进入到纤维内部 [图 13 (d)]，与纤维中的 C 结合生成 ZrC。Zr 穿过  $(PyC-SiC)_2$  界面后在纤维内的扩散速率较大，造成 Zr 深入到纤维内部形成大量的 ZrC 颗粒。EDS 结果 [图 13 (g)、(h)] 显示，纤维内部分区域的 Zr 含量高达 63.36%。进一步证实了  $ZrSi_2$  中 Zr 的向内扩散是导致界面甚至纤维损伤的主要因素。

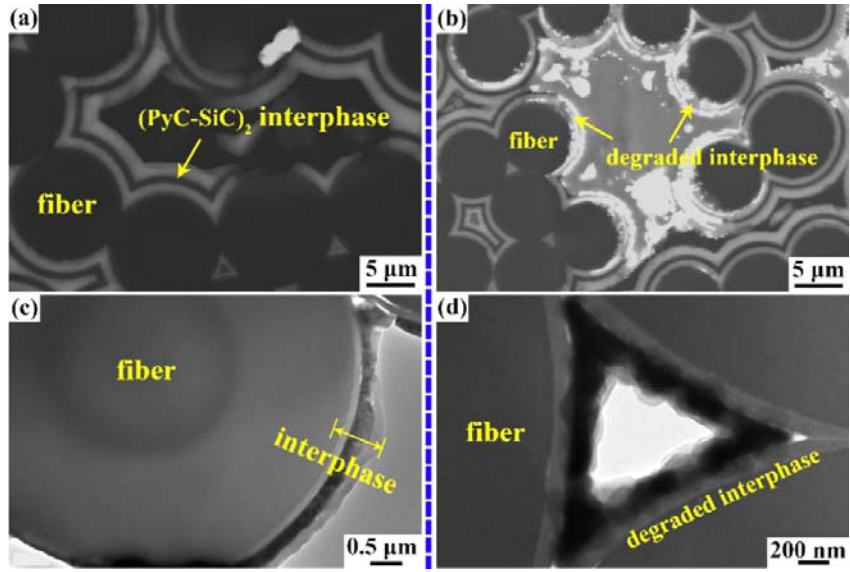


图 11 (a, c) 熔渗前以及 (b, d) 熔渗后  $(PyC-SiC)_2$  界面的显微结构照片<sup>[27]</sup>  
 Figure 11 SEM and TEM images of  $(PyC-SiC)_2$  interphase (a, c) before and (b, d) after RMI process<sup>[27]</sup>

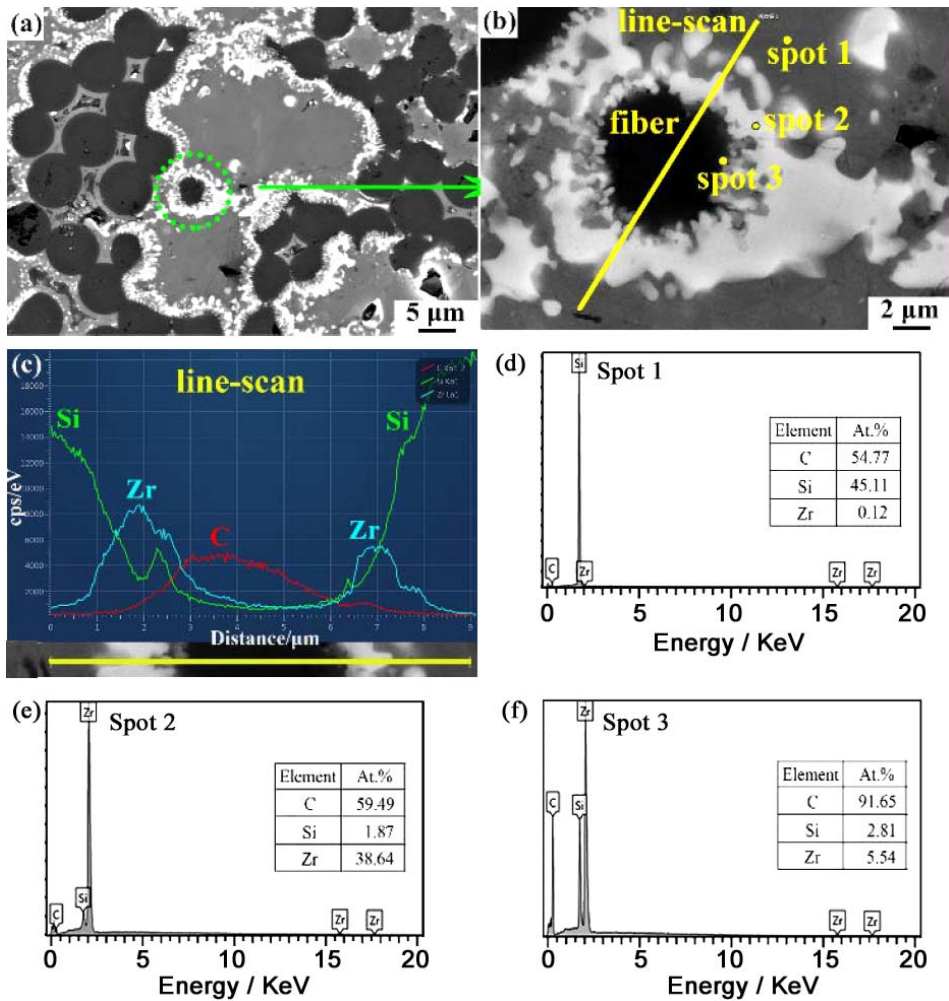


图 12  $(PyC-SiC)_2$  损伤界面能谱分析: (a, b) 损伤界面 SEM 照片; (c ~ f) EDS 能谱<sup>[27]</sup>  
 Figure 12 EDS analysis of the damaged  $(PyC-SiC)_2$  interphase: (a, b) typical morphology of eroded fiber bundles; (c ~ f) EDS of the yellow line and spot in (b)<sup>[27]</sup>

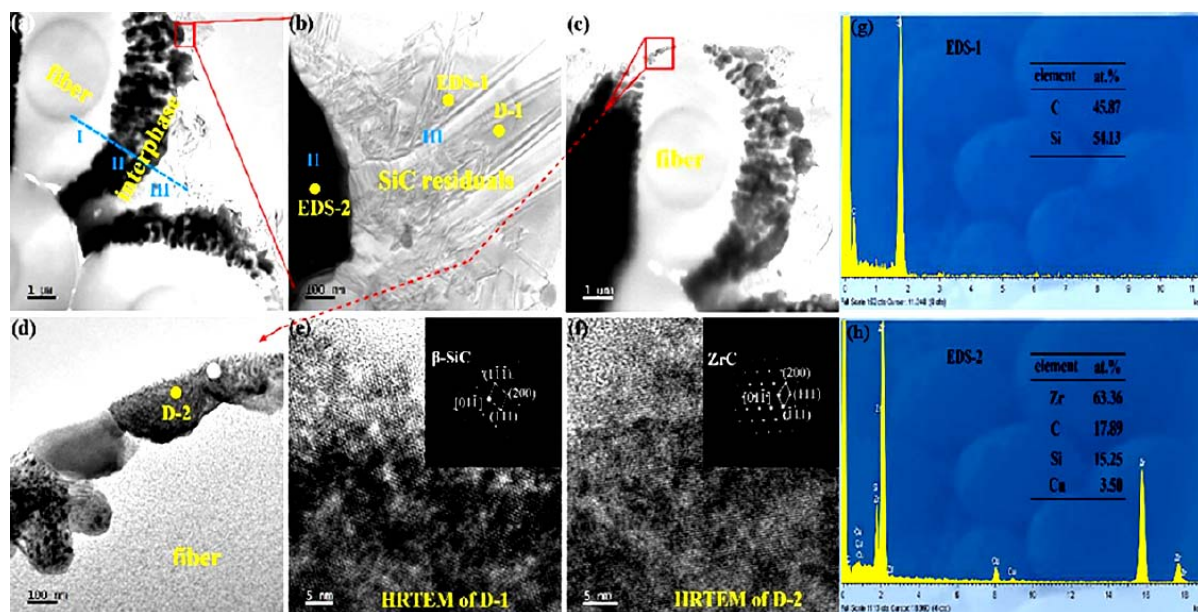


图 13 (PyC-SiC)<sub>2</sub> 损伤界面显微结构/元素分析: (a~d) 界面形貌 TEM 图像; (e, f) D-1 和 D-2 的高分辨 TEM 像及相应电子衍射花样; (g, h) 损伤界面元素分析 (EDS-1 和 EDS-2)<sup>[27]</sup>

Figure 13 Microstructure and composition analysis of the damaged (PyC-SiC)<sub>2</sub> interphase: (a ~ d) TEM bright-field images; (e, f) high-resolution images of D-1 marked in (b) and D-2 marked in (d); (e, f) elemental analysis of EDS-1 and EDS-2<sup>[27]</sup>

表 2 Zr + C = ZrC 反应的热力学数据  
Table 2 Thermodynamic data of reaction (Zr + C = ZrC)

$T / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{Log}(k)$
1600	-197.936	-10.853	-177.606	4.953
1700	-198.074	-10.925	-176.518	4.673
1800	-198.314	-11.043	-175.420	4.420
1900	-219.921	-21.197	-173.858	4.179
2000	-220.865	-21.621	-171.717	3.946

#### 4.2 界面损伤机理分析

对 (PyC-SiC)<sub>2</sub> 界面显微结构和成分进行的分析确定了 (PyC-SiC)<sub>2</sub> 界面中 PyC 层的损伤机理为:



TEM 分析结果显示, 损伤 (PyC-SiC)<sub>2</sub> 界面中仍能观察到受到破坏的 SiC 层 (图 13)。因此可以推断, SiC 的损伤过程可能是一个物理过程。热力学计算表明, PyC 层的损伤反应 [式 (4)] 是一个剧烈的放热反应 (表 2), 放出的热量高达 198 kJ/mol (考虑 RMI 温度条件为 1850°C)。而根据 Kirchhoff 方程计算, SiC 从 1850°C 上升到 2800°C (物理理论熔点) 发生物理消融所需热量为 51 kJ/mol, 因此考虑式 (4) 的反应热效应, SiC 完全可能发生物理消融。SiC 发生物理消融后, 其化学性质不发生变化, 但其物理结构被破坏, 这导致 Zr 能够迅速穿过 (PyC-SiC)<sub>2</sub> 界面直达纤维内部。因此可以认为, 通过 Zr 与界面中 PyC 层发生化学反应放出的大量热量, SiC 层发生物理熔融。

基于傅里叶热传导定律, 可以计算出反应热效应作用下的界面温度分布。为简化计算, 仅考虑紧靠界面最外层 Zr+C=ZrC 反应所产生的热效应, 而忽略界面内甚至纤维内部的反应热效应。计算得到的界面温度分布如图 14 所示。可以看出, 界面中 SiC 层 (II 和 IV) 温度大致在 2400°C ~ 2700°C,

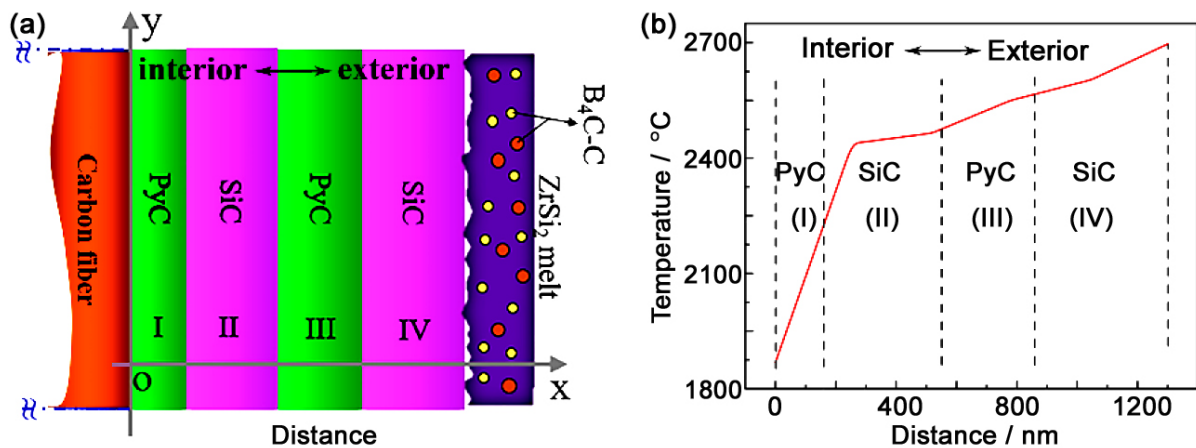


图 14 基于反应热效应计算  $(PyC-SiC)_2$  界面温度分布: (a) 计算模型; (b) 温度-距离关系曲线<sup>[27]</sup>  
 Figure 13 Temperature distribution of  $(PyC-SiC)_2$  interphase calculated by considering heat released from in-situ reactions: (a) calculation mode; (b) temperature distribution as a function of the distance to the fiber surface<sup>[27]</sup>

略低于 SiC 理论物理熔点  $2800^{\circ}C$ 。需要指出的是, 计算过程中我们仅考虑了  $Zr + C = ZrC$  的反应放热, 事实上 RMI 过程中的其他反应 (如  $3Zr + B_4C = 2ZrB_2 + ZrC$ ) 的反应热效应比前者大得多。另外, Zr 在扩散进入界面和纤维的过程中与 C 反应也会放出大量热量, 而这一点在计算中也没有考虑, 因此界面中 SiC 层的实际温度应远高于  $2400^{\circ}C \sim 2700^{\circ}C$ 。

因此, 在  $ZrSi_2$  熔渗过程中,  $(PyC-SiC)_2$  界面的损伤机理可以总结为: Zr 与 PyC 层结合生成 ZrC 相, 该过程是一个剧烈的放热反应。该热效应会导致 SiC 层发生物理类熔融, 这反过来又极大地促进了 Zr 向内扩散, 甚至向内扩散抵达纤维内部。Zr 与纤维中的 C 结合, 生成大量细小的 ZrC 颗粒。即  $(PyC-SiC)_2$  界面的损伤机理为反应-类熔融。

## 5 基于 ZrC-C 结构调控的反应熔渗 $C_f/ZrC-SiC$ 复合材料

基于溶胶-凝胶孔道构建预成型体孔隙结构设计-反应熔渗制备方法, 通过溶胶凝胶方法调控预成型体孔隙结构, 可以实现反应熔渗超高温陶瓷基复合材料力学性能的优化。然而, 纤维/界面损伤在很大程度上限制了复合材料性能指标的进一步提高。因此, 设计抗熔渗损伤界面/界面保护结构是进一步优化反应熔渗超高温陶瓷基复合材料性能的有效途径。研究发现, 在熔渗预成型体制备阶段通过浸渍  $ZrC-C$  溶胶凝胶可以获得纳米多孔  $C_f/ZrC-C$  预成型体结构, 同时在纤维表面形成准连续 ZrC 界面保护结构。图 15 所示为制备的  $C_f/ZrC-C$  多孔预成型体显微结构照片, 图中白色物相为 ZrC。从图中可以看出, 纤维束内有明显的 ZrC 相填充, 且呈颗粒状在 C 纤维表面形成包覆层, 一方面可以在反应融渗过程中有效阻止高温熔体对纤维及界面的侵蚀, 另一方面可以在超高温、高压气流的冲刷下, 对纤维形成保护, 提升材料的耐烧蚀性能。纤维束间引入的  $ZrC-C$  呈纳米多孔结构, 这是由于碳热还原过程中放出了大量气体, 在纤维束间留下了大量的纳米孔隙。 $C_f/ZrC-C$  多孔预成型体中纳米多孔结构以及细颗粒  $ZrC-C$  碳的存在将显著增加熔渗过程中预成型体内多孔 C 与高温熔体的接触面积, 促进反应熔渗的动力学过程, 有效避免因反应新生成产物对 C 颗粒的表面包覆而导致的反应扩散传质速率下降, 为后期反应熔渗过程提供了坚实的保障。随着浸渍裂解次数的增加,  $C_f/ZrC-C$  多孔预成型体中 ZrC 含量逐渐增加, 气孔率减小。

上述纳米多孔  $C_f/ZrC-C$  预成型体熔渗硅后即获得  $C_f/ZrC-SiC$  陶瓷基复合材料, 其显微结构和 EDS 分析结果如图 16 所示。获得的  $C_f/ZrC-SiC$  复合材料结构致密, 没有明显的孔隙, 材料基体

主要由白色块状、白色针状和灰色块状三相组成。EDS 结果表明，白色块状基体为 ZrC，白色针状基体为 ZrSi<sub>2</sub>，灰色块状基体为 SiC。得益于 C<sub>f</sub>/ZrC-C 多孔预成型体中均匀分布的纳米多孔结构及纤维表面的 ZrC 保护层，材料基体中未发现明显的 Si/C 残留和纤维/界面侵蚀。针状 ZrSi<sub>2</sub> 长度在 10 μm 左右，长径比在 5~10 之间。

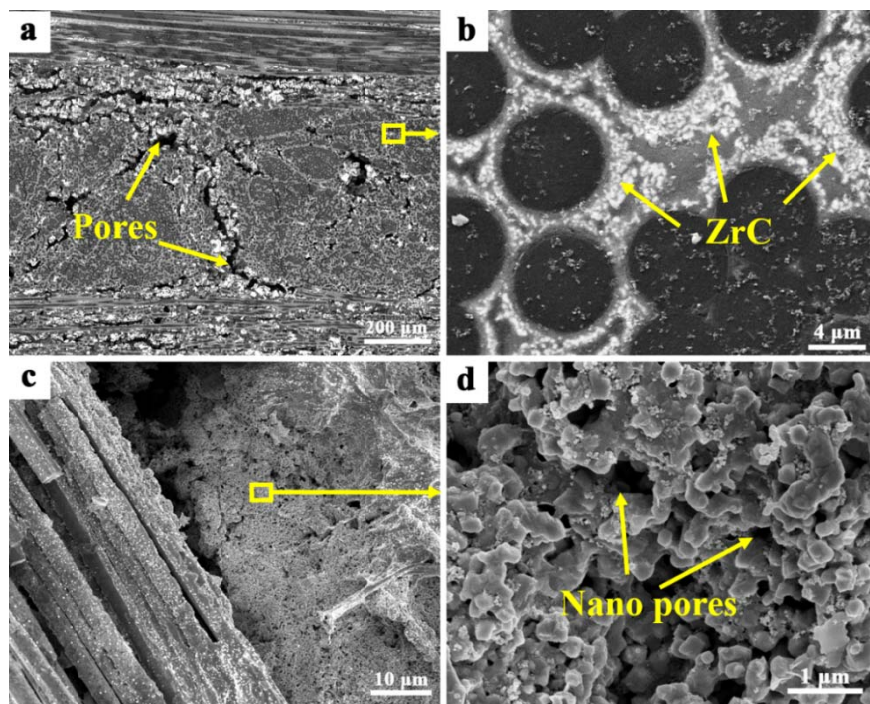


图 15 纳米多孔 C<sub>f</sub>/ZrC-C 预成型体的显微结构照片<sup>[30]</sup>  
Figure 15 Microstructures of the nano-porous C<sub>f</sub>/ZrC-C preform<sup>[30]</sup>

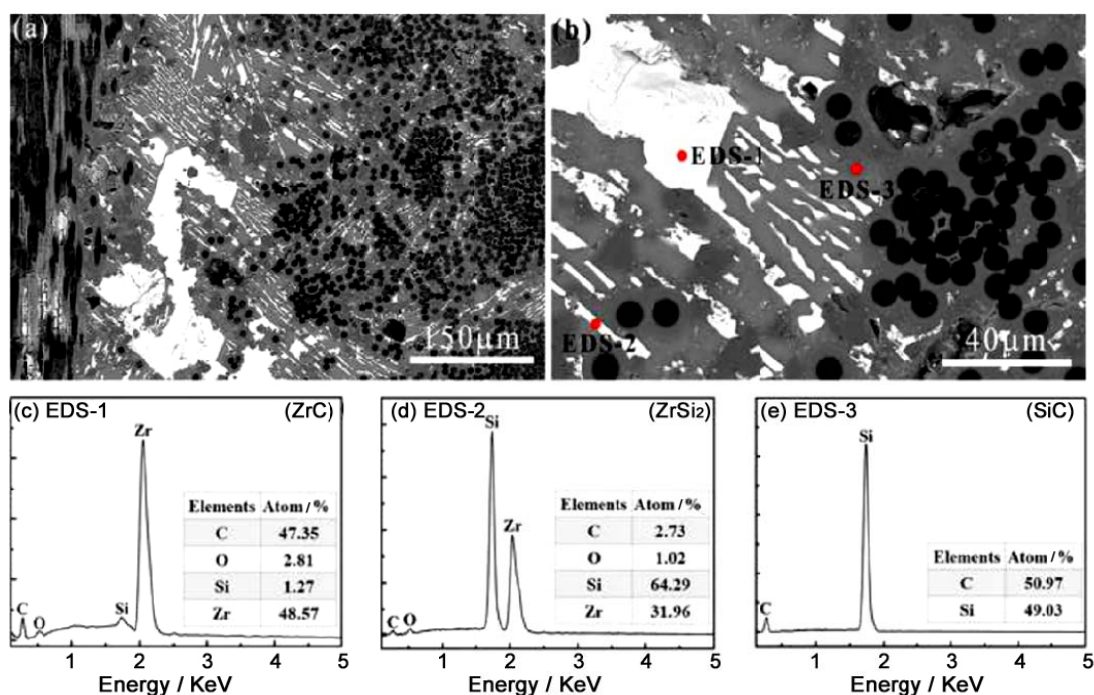


图 16 RMI-C<sub>f</sub>/ZrC-SiC 复合材料的 (a, b) 显微结构照片及其 (c~e) EDS 分析结果<sup>[30]</sup>  
Figure 16 (a, b) Microstructures and (c~e) EDS analysis of RMI-C<sub>f</sub>/ZrC-SiC composites<sup>[30]</sup>

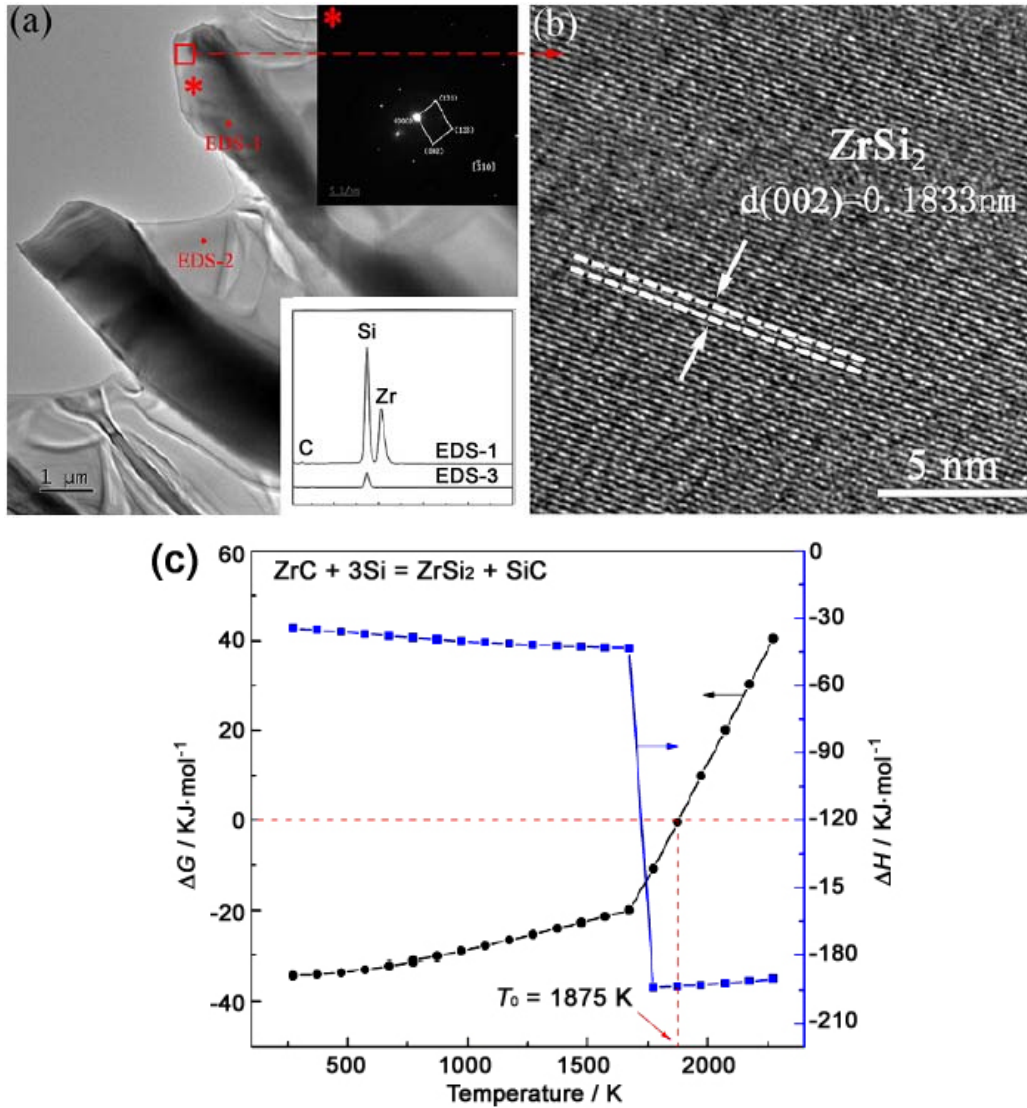


图 17 针状 ZrSi<sub>2</sub> 的(a, b) TEM 照片及 (c) 热力学计算结果  
Figure 17 (a, b) TEM analysis and (c) thermodynamic calculation of needle-shaped ZrSi<sub>2</sub>

为了探究反应熔渗中 ZrSi<sub>2</sub> 的形成过程, 采用 TEM 进一步分析了 C<sub>f</sub>/ZrC-SiC 复合材料的显微结构, 结果如图 17 (a)、(b) 所示。从 TEM 分析结果可以看出, 针状物相为单晶 ZrSi<sub>2</sub>, 浅灰色透明部分为 SiC。热力学计算结果 [图 17 (c)] 表明, ZrC + 3Si = ZrSi<sub>2</sub> + SiC 反应的吉布斯自由能在 1875 K 以下为负值。1500°C 渗硅及降温过程中, 当反应体系中存在过量 Si 时, 上述反应即刻发生, 形成针状 ZrSi<sub>2</sub>。同时, 融渗过程中, 纳米 ZrC 颗粒在原位反应的剧烈放热效应影响下发生晶粒凝聚和长大现象。ZrSi<sub>2</sub> 相在基体中呈定向分布, 有望对基体进行二次增强, 提升 C<sub>f</sub>/ZrC-SiC 复合材料的力学性能。

表 3 所示为基于溶胶-凝胶孔道构建-反应熔渗制备的 C<sub>f</sub>/(ZrB<sub>2</sub>)-ZrC-SiC 复合材料力学性能与文献报道数据的对比。从表中可以看出, 本方法制备的 C<sub>f</sub>/ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC 复合材料密度大于 2.5 g/cm<sup>3</sup>, 但气孔率均高于 5%。由于 Com-1 的高气孔率和 Com-3 样品中明显的纤维/界面损伤, 三组样品中 Com-2 力学性能最为优异, 弯曲强度为 231 MPa, 约为 Com-1 和 Com-3 的 1.4 倍。与 RMI-C<sub>f</sub>/ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC 复合材料相比, RMI-C<sub>f</sub>/ZrC-SiC 复合材料密度较低, 气孔率低于 4%, CZ-1 复合材料的孔隙率低至 1.98%。C<sub>f</sub>/ZrC-C 多孔预成型体的孔隙结构对 RMI-C<sub>f</sub>/ZrC-SiC 复合材料力

学性能影响巨大。相比于 CZ-1, CZ-2 和 CZ-3 的开气孔率有所增加, 表明随着  $C_f/ZrC-C$  多孔预成型体内部孔隙减少, 硅熔体进入预成型体内部的孔道被部分堵塞, 使得材料致密化不完全。材料的力学性能随  $C_f/ZrC-C$  多孔预成型体孔隙率的增加呈先增大后减小, CZ-2 样品力学性能最优。基于溶胶-凝胶孔道构建-反应熔渗制备的 RMI- $C_f/ZrC-SiC$  复合材料结构致密, 无明显纤维/界面损伤, 复合材料中存在大量针状  $ZrSi_2$  增强相, RMI- $C_f/ZrC-SiC$  复合材料的力学性能优异, 弯曲强度高于 385 MPa, CZ-2 样品抗弯强度高达 530 MPa, 远高于文献报道的反应熔渗超高温陶瓷基复合材料。

表 3 RMI- $C_f/(ZrB_2)-ZrC-SiC$  复合材料的力学性能  
Table 3 Mechanical properties of RMI- $C_f/(ZrB_2)-ZrC-SiC$  composites

Material	Density / $g \cdot cm^{-3}$	Porosity / %	$\sigma$ / MPa	$E$ / GPa	
$C_f/ZrB_2-ZrC-SiC$ (The present work)	Com-1	$2.53 \pm 0.06$	$9.1 \pm 0.3$	$167 \pm 11$	$24.7 \pm 1.4$
	Com-2	$2.74 \pm 0.09$	$6.5 \pm 0.4$	$231 \pm 17$	$20.2 \pm 0.8$
	Com-3	$2.96 \pm 0.05$	$5.7 \pm 0.7$	$163 \pm 9$	$25.4 \pm 0.7$
$C_f/ZrC-SiC$ (The present work)	CZ-1	$2.40 \pm 0.02$	1.98	$475 \pm 27$	$38 \pm 4.0$
	CZ-2	$2.40 \pm 0.01$	4.62	$530 \pm 28$	$43 \pm 8.8$
	CZ-3	$2.64 \pm 0.02$	3.49	$385 \pm 6$	$31 \pm 3.2$
$C_f/ZrC-SiC$ (RMI) <sup>[6]</sup>	3.36	4.64	95	21	
$C_f/ZrC-SiC$ (PIP+RMI) <sup>[11]</sup>	2.94	5.3	101	35	
$C_f/ZrC$ (CVI+RMI) <sup>[13]</sup>	–	–	172	–	
$C_f/ZrC$ (PIP+RMI) <sup>[14]</sup>	–	5.5	98	43	
$C_f/C-ZrC$ (CVI+RMI) <sup>[16]</sup>	2.46	5.0	240	–	
$C_f/C-ZrC-SiC$ (CVI+RMI) <sup>[15]</sup>	2.35	–	205	–	

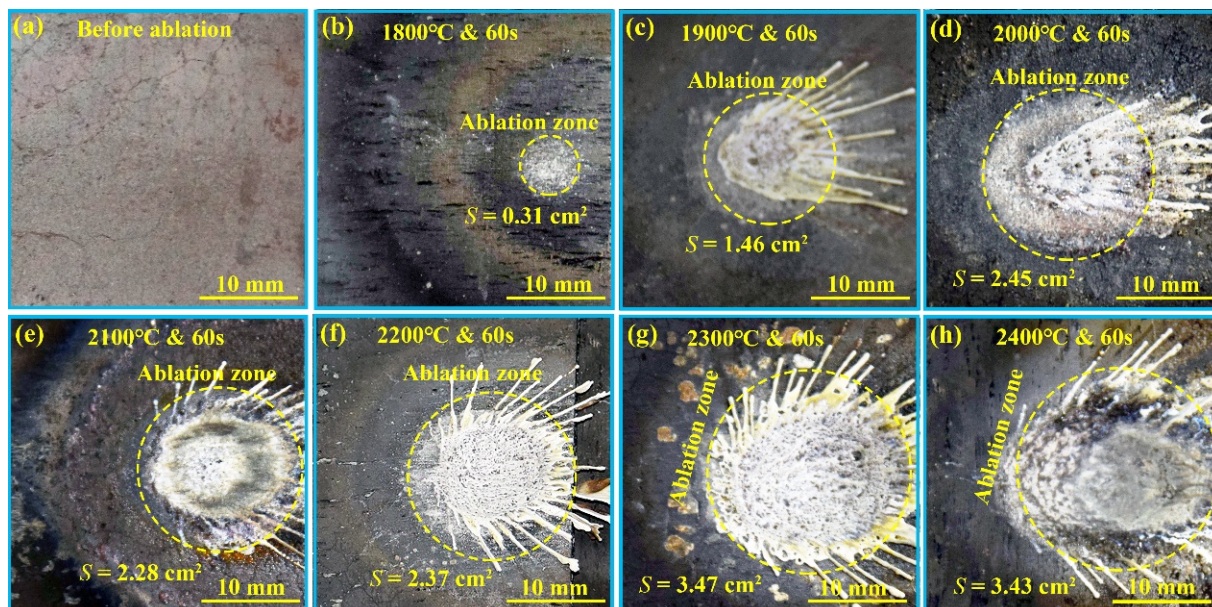


图 18 RMI- $C_f/ZrB_2-ZrC-SiC$  材料烧蚀表面光学照片 ( $S$  代表烧蚀区面积)<sup>[28]</sup>

Figure 18 Optical images of RMI- $C_f/ZrB_2-ZrC-SiC$  ablation surfaces ( $S$  represents the surface area of ablation zone marked by dashed circles)<sup>[28]</sup>

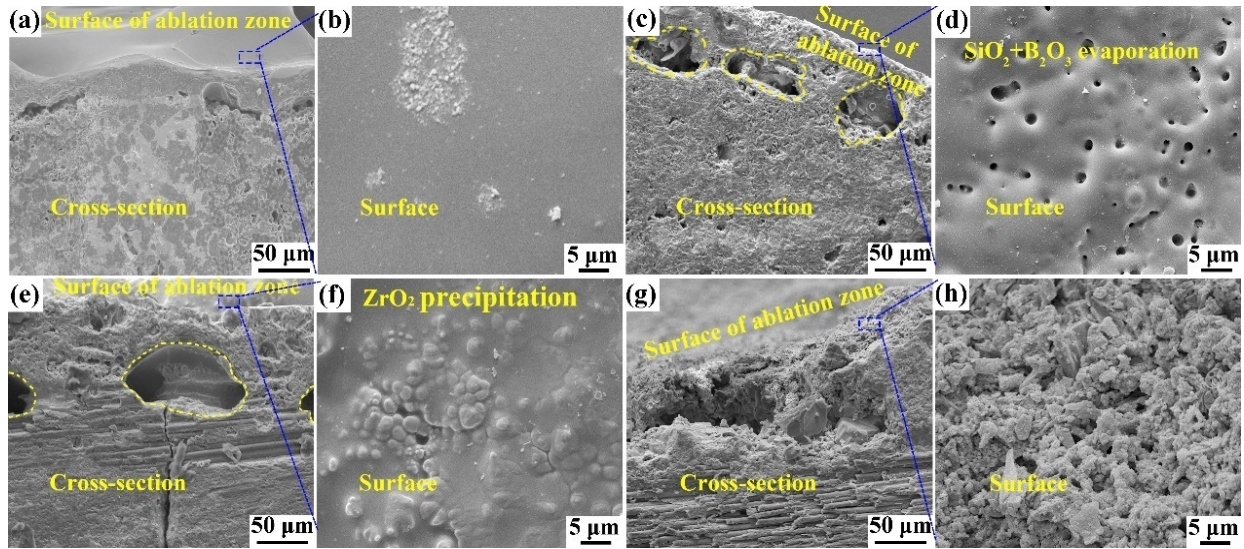


图 19 不同温度烧蚀 60 s 后材料表面显微结构 [28]

Figure 19 Morphologies of RMI- $C_f/ZrB_2-ZrC-SiC$  composites ablated at various temperatures for 60 s [28]  
(a, b) 1800°C; (c, d) 2000°C; (e, f) 2200°C; (g, h) 2400°C

### 6. RMI- $C_f/ZrB_2-ZrC-SiC$ 复合材料的抗烧蚀性能

图 17 所示为 RMI- $C_f/ZrB_2-ZrC-SiC$  复合材料在不同烧蚀条件下 (1800°C ~ 2400°C / 60 s) 烧蚀表面的光学照片, 可以看到, 烧蚀表面以圆形烧蚀斑为主要特征。白色氧化相在等离子体机械冲刷作用下向烧蚀斑四周呈放射状喷射。随着烧蚀温度的提升 (1800°C ~ 2400°C), 烧蚀斑的面积和深度均逐渐增大。

SEM 分析 (图 19) 表明, 烧蚀表面均覆盖了一层玻璃氧化层。根据 Raman 谱分析 (图 20) 可以确认玻璃氧化层成分主要为  $ZrO_2$ 、 $SiO_2$  和  $B_2O_3$ 。经 1800°C / 60 s 烧蚀后, 材料表面形成了致密氧化层 [图 19 (a)、(b)]。而经 2000°C / 60 s 烧蚀后, 氧化层表面出现明显的孔洞 [图 19 (c)、(d)], 这主要是氧化相  $B_2O_3$  和  $SiO_2$  在高温下挥发所致。当烧蚀温度上升至 2200°C 时,  $B_2O_3$  和  $SiO_2$  氧化相剧烈挥发, 致使  $ZrO_2$  在氧化互溶相中处于过饱和

状态, 因此  $ZrO_2$  从氧化层当中析出, 并发生类液相烧结, 形成致密氧化膜 [图 18 (e)、(f)]。当烧蚀温度达到 2400°C 时,  $SiO_2$  几乎因挥发而耗散殆尽, 氧化层结构受严重破坏, 结构呈蓬松状 [图 18 (g)、(h)], 烧蚀过程继续向材料内部进行。从材料烧蚀后的显微结构分析可以看出, 材料耐烧蚀的主要机理在于表面形成致密氧化膜有效阻止氧向材料内部快速扩散。

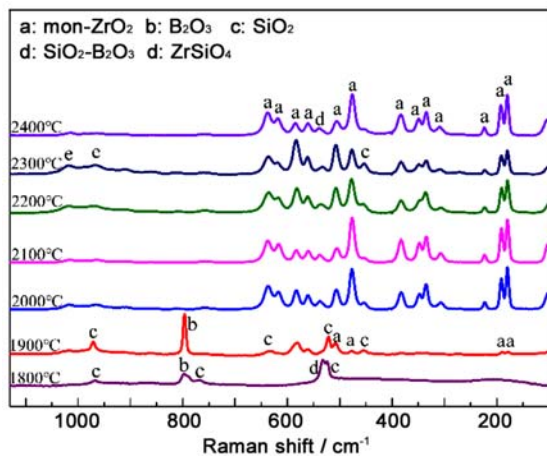


图 20 不同温度烧蚀后 RMI- $C_f/ZrB_2-ZrC-SiC$  烧蚀表面 Raman 谱 [28]

Figure 20 Raman spectra of RMI- $C_f/ZrB_2-ZrC-SiC$  ablated at various temperatures [28]

图 20 所示为材料烧蚀表面的 Raman 谱, 可进一步确认材料烧蚀后的氧化层物相组成, 烧蚀表面主要由  $ZrB_2-ZrC-SiC$  基体的氧化相组成。结合烧蚀过程的形貌结构演变 (图 19), 烧蚀温度为 1800°C ~ 1900°C 时, Raman 谱中只有  $SiO_2$  和  $B_2O_3$  的特征峰清晰可见,  $ZrO_2$  特征峰在烧蚀



温度高于 2000°C 时开始出现。随着烧蚀温度的升高,  $ZrO_2$  峰逐渐成为 Raman 谱主峰, 而  $SiO_2$  和  $B_2O_3$  对应的峰强逐渐减弱。在较高的烧蚀温度下,  $SiO_2$  和  $B_2O_3$  剧烈挥发, 导致氧化层中  $SiO_2$  和  $B_2O_3$  的含量显著降低。因此可以确定, 在 1800°C ~ 2000°C 低温烧蚀阶段, 材料表面氧化相主要表现为  $B_2O_3$  和  $SiO_2$  的共溶相硼硅酸盐玻璃, 而在 2000°C ~ 2400°C, 随着  $B_2O_3$  和  $SiO_2$  氧化相的不断挥发, 材料表面氧化相主要由  $ZrO_2$  构成。

图 21 显示了  $ZrO_2$  从氧化层中析出的过程。在析出起始阶段,  $ZrO_2$  呈规则的花瓣状 [图 21 (a)], 该析出阶段为准平衡态过程。随着烧蚀进行,  $SiO_2$  剧烈挥发, 致使氧化层中  $SiO_2/ZrO_2$  比例迅速失衡,  $ZrO_2$  含量远远超出过饱和状态, 因此  $ZrO_2$  颗粒大量析出 [图 21 (b)]。随着  $SiO_2$  大量挥发, 析出的  $ZrO_2$  颗粒暴露在空气当中, 发生类液相烧结 [图 20 (c)]。尽管在高温烧蚀阶段, 随着  $B_2O_3$  和  $SiO_2$  的挥发损耗会导致氧化膜减薄甚至破坏从而降低材料的耐烧蚀性能, 然而在烧蚀中心区, 由于更高的热流量将诱发  $ZrO_2$  发生类液相烧结作用, 进而在材料表明重新生成致密氧化层。

材料烧蚀微观机理可以借助于图 22 来总结。在高温空气等离子体作用下,  $ZrB_2-ZrC-SiC$  发生剧烈氧化反应, 在材料表面迅速生成  $B_2O_3-SiO_2$  氧化膜。该氧化膜能够有效阻挡外界氧气向材料内部扩散, 从而抑制烧蚀过程迅速蔓延。在低温烧蚀阶段 (1800°C ~ 2000°C), 材料主要的耐烧蚀机制

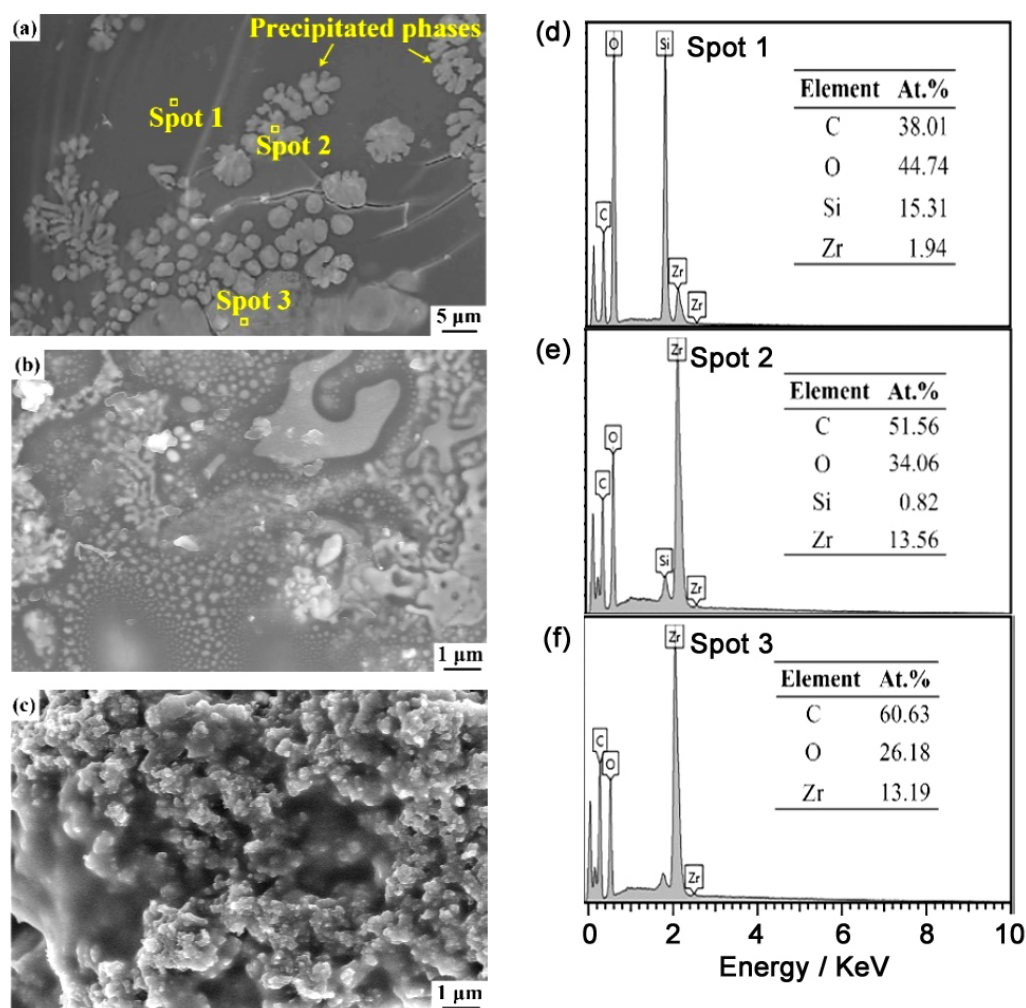


图 21  $C_7/ZrB_2-ZrC-SiC$  在 2400°C / 60s 条件下烧蚀后的 (a~c) 表面微观形貌与 (d~f) EDS 谱<sup>[28]</sup>  
 Figure 21 (a~c) SEM images of RMI- $C_7/ZrB_2-ZrC-SiC$  ablated at 2400°C and (d~f) EDS analysis of spots selected from oxide scale<sup>[28]</sup>

为硼硅酸盐玻璃相在材料表面形成致密氧化膜。在高温烧蚀阶段 ( $2000^{\circ}\text{C} \sim 2400^{\circ}\text{C}$ ), 材料表面氧化膜逐渐被破坏, 该阶段主要的耐烧蚀机制为  $ZrO_2$  发生类液相烧结在材料表面形成致密氧化膜。随着烧蚀温度的升高,  $B_2O_3$  和  $SiO_2$  以气相形式剧烈挥发, 导致在氧化膜表面形成大量气孔。同时, 在材料内部  $SiC$  发生主动氧化, 以  $SiO$  和  $CO$  形态大量从材料内部逸出, 致使在材料内部形成  $SiC$  耗散孔洞。随着烧蚀过程的进行,  $SiC$  耗散孔洞不断长大聚集。 $SiC$  耗散孔洞层使得表面氧化膜失去支撑, 在高速等离子体冲刷作用下, 氧化膜很容易发生坍塌, 导致烧蚀过程蔓延至材料内部。

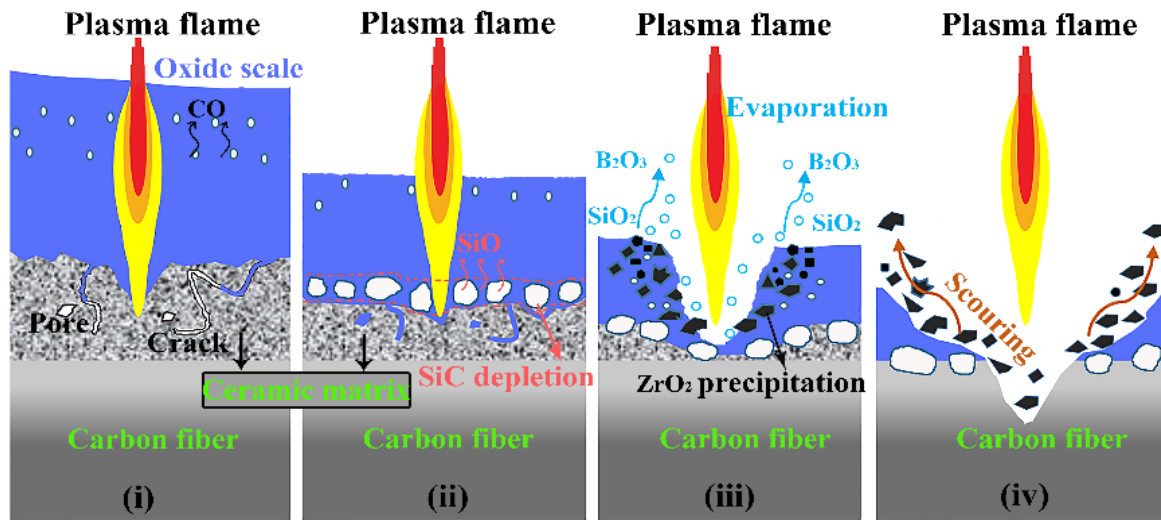


图 22 RMI- $C_f/ZrB_2-ZrC-SiC$  复合材料烧蚀机理<sup>[28]</sup>

Figure 22 Schematic diagram of ablation mechanism for the RMI- $C_f/ZrB_2-ZrC-SiC$  composites<sup>[28]</sup>

## 7 结 论

本文回顾了中国科学院上海硅酸盐研究所近年来建立的基于溶胶-凝胶预成型体孔隙结构设计-反应熔渗制备  $C_f/(ZrB_2)-ZrC-SiC$  超高温陶瓷基复合材料取得的研究进展。研究表明: 熔渗预成型体孔隙结构对反应熔渗超高温陶瓷基复合材料基体分布、纤维/界面损伤及复合材料力学性能具有重要影响, 通过溶胶-凝胶预成型体孔隙结构设计可实现反应熔渗超高温陶瓷基复合材料结构与性能的优化; 发现反应熔渗超高温陶瓷基复合材料纤维/界面处锆元素聚集引起纤维/界面损伤现象, 揭示了复合材料界面反应-类熔融损伤机制; 提出纤维表面  $ZrC$  界面保护层结构设计思路并通过溶胶-凝胶方法实现其制备, 有效缓解反应熔渗纤维/界面损伤, 实现材料性能大幅提升; 该新方法制备的  $C_f/ZrB_2-ZrC-SiC$  超高温陶瓷基复合材料表现出优异的耐烧蚀性能。基于溶胶-凝胶预成型体孔隙结构设计-反应熔渗制备方法的突破, 为超高温陶瓷基复合材料的工程应用提供了重要的技术支撑。

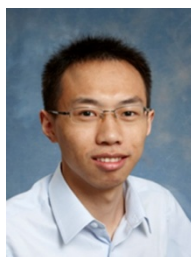
## 参考文献

- [1] FAHRENHOLZR WG, HILMAS GE, TALMY IG, et al. Refractory diborides of zirconium and hafnium [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90: 1347-1364.
- [2] ZHANG G, NI D, ZOU J, et al. Inherent anisotropy in transition metal diborides and microstructure/property tailoring in ultra-high temperature ceramics: a review [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38: 371-389.
- [3] 郭朝邦, 邢娅. 美国艾姆斯研究中心超高温陶瓷材料研究进展[J]. 飞航导弹, 2010, 11: 82-84.
- [4] GASCH MJ, ELLERBY DT, JOHNSON SM. Ultra high temperature ceramic composites [M] // BANSAL

- NP. Handbook of Ceramic Composites. USA, Boston: Kluwer Academic Publishers, 2005: 197–224.
- [5] ZOU L, WALI N, YANG JM, et al. Microstructural characterization of a  $C_f/ZrC$  composite manufactured by reactive melt infiltration [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2011, 8: 329–341.
- [6] WANG D, DONG S, ZHOU H et al. Fabrication and microstructure of 3D  $C_f/ZrC-SiC$  composites: through RMI method with  $ZrO_2$  powders as pore-making agent [J]. Ceramics International, 2016, 42: 6720–6727.
- [7] CHEN X, DONG S, KAN Y, et al. Microstructure and mechanical properties of three dimensional  $C_f/SiC-ZrC-ZrB_2$  composites prepared by reactive melt infiltration method [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36: 3969–3976.
- [8] DUAN L, ZHAO X, WANG Y. Comparative ablation behaviors of  $C/SiC-HfC$  composites prepared by reactive melt infiltration and precursor infiltration and pyrolysis routes [J]. Ceramics International, 2017, 43: 16114–16120.
- [9] LI K, XIE J, FU Q, et al. Effects of porous  $C/C$  density on the densification behavior and ablation property of  $C/C-ZrC-SiC$  composites [J]. Carbon, 2008, 57: 161–168.
- [10] LI Q, DONG S, WANG Z, et al. Fabrication and properties of 3-D  $C_f/SiC-ZrC$  composites, using  $ZrC$  precursor and polycarbosilane [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95: 1216–1219.
- [11] JIANG J, 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.
- [12] SAYIR A. Carbon fiber reinforced hafnium carbide composite [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39: 5995–6003.
- [13] WANG D, WANG Y, RAO J, 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.
- [14] ZHU Y, WANG S, CHEN H, et al. Effects of copper on microstructure and mechanical properties of  $C_f/ZrC$  composites fabricated by low temperature liquid metal infiltration [J]. Ceramics International, 2014, 40: 2793–2798.
- [15] WANG Y, ZHU X, ZHANG L, et al.  $C/C-SiC-ZrC$  composites fabricated by reactive melt infiltration with  $Si_{0.87}Zr_{0.13}$  alloy [J]. Ceramics International, 2012, 38: 4337–4343.
- [16] TONG Y, BAI S, CHEN K.  $C/C-ZrC$  composite prepared by chemical vapor infiltration combined with alloyed reactive melt infiltration [J]. Ceramics International, 2012, 38: 5723–5730.
- [17] JOHNSON W, NAGELBERG A, BREVAL E. Kinetics of formation of a platelet-reinforced ceramic composite prepared by the directed reaction of zirconium with boron carbide [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74: 2093–2101.
- [18] BREVAL E, JOHNSON W. Microstructure of platelet-reinforced ceramics prepared by the directed reaction of zirconium with boron carbide [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1992, 75: 2193–2145.
- [19] WOO S, KIM C, KANG E. Fabrication and microstructure evaluation of  $ZrB_2/ZrC/Zr$  composites by liquid infiltration [J]. Journal of Materials Science, 1994, 29: 5309–5315.
- [20] [http://www.ultramet.com/ceramic\\_matrix\\_composites\\_performance.html](http://www.ultramet.com/ceramic_matrix_composites_performance.html)
- [21] 杨振寰. 钎基合金低温熔渗碳材料机理研究[D]. 长沙: 国防科技大学硕士学位论文, 2014.
- [22] 张鹏. 反应熔渗法制备  $C_f(HfC+MC)$  复合材料机理及其性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学硕士学位论文, 2011.
- [23] PI H, FAN S, WANG Y, et al.  $C/SiC-ZrB_2-ZrC$  composites fabricated by reactive melt infiltration with  $ZrSi_2$  alloy [J]. Ceramics International, 2012, 38: 6541–6548.
- [24] ZHU YL, WANG S, LI W, et al. Preparation of carbon fiber-reinforced zirconium carbide matrix composites by reactive melt infiltration at relative low temperature [J]. Scripta Materialia, 2012, 67: 822–825.
- [25] CHEN X, DONG S, KAN Y, et al. Effect of glycerine addition on the synthesis of boron carbide from condensed boric acid-polyvinyl alcohol precursor [J]. RSC Advances, 2016, 6 (11): 9338–9343.

- [26] CHEN X, DONG S, KAN Y, et al. 3D  $C_f/SiC-ZrC-ZrB_2$  composites fabricated via sol-gel process combined with reactive melt infiltration [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36 (15): 3607–3613.
- [27] CHEN X, FENG Q, GAO L, et al. Interphase degradation of three-dimensional  $C_f/SiC-ZrC-ZrB_2$  composites fabricated via reactive melt infiltration [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100 (10): 4816–4826.
- [28] CHEN X, FENG Q, ZHOU H, et al. Ablation behavior of three-dimensional  $C_f/SiC-ZrC-ZrB_2$  composites prepared by a joint process of sol-gel and reactive melt infiltration [J]. *Corrosion Science*, 2018, 134: 49–56.
- [29] CHEN X, NI D, KAN Y, et al. Reaction mechanism and microstructure development of  $ZrSi_2$  melt-infiltrated  $C_f/SiC-ZrC-ZrB_2$  composites: the influence of preform pore structures [J]. *Journal of Materiomics*, 2018 (in press) doi: 10.1016/j.jmat.2018.05.005.
- [30] NI D, WANG J, DONG S, et al. Fabrication and properties of  $C_f/ZrC-SiC$  based composites by an improved reactive melt infiltration [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101: 3253–3258.
- [31] 倪德伟, 陈小武, 王敬晓, 等.  $C_f/ZrB_2-ZrC-SiC$  超高温陶瓷基复合材料的设计、制备及性能[J]. *硅酸盐学报* (投稿中).
- [32] DARCY HPG, DIJON FV. Expositionnet application des principes a suivre et des formulesa employer dans lesquestions de distribution deau [M]. France, Paris: Victor Dalmont; 1856.
- [33] ERIK OE. Capillary infiltration rates into porous media with applications to silcomp processing [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79: 333–338.
- [34] WANG Y, TAN S, JIANG D. The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction-formed  $SiC$  [J]. *Carbon*, 2004, 42: 1833–1839.
- [35] KUMAS S, KUMAR A, DEVI R, et al. Capillary infiltration studies of liquids into 3D-stitched C-C preforms: B, kinetics of silicon infiltration [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29: 2651–2657.

※ ※



倪德伟, 男, 1983年10月生, 博士, 研究员, 博士研究生导师。2011年毕业于中科院上海硅酸盐研究所材料物理与化学专业, 获工学博士学位。随后加入丹麦技术大学能源转换与存储系 (DTU Energy, 原 Risø 国家实验室) 从事多层陶瓷复杂结构的烧结行为及高温力学性能相关研究工作。2016年回到上海硅酸盐研究所工作, 入选中国科学院率先行动“百人计划”并获得院择优支持 (2018年)。目前主要从事连续纤维增强超高温陶瓷基复合材料前沿基础与极端服役环境工程应用研究, 发表论文 60 余篇, 参与编写专著 1 部, 申请中国发明专利 9 项, 授权 1 项。