

多孔碳陶瓷化改进反应熔渗法制备 陶瓷基复合材料研究进展

赵日达, 汤素芳

(中国科学院 金属研究所, 前沿材料研究部, 沈阳 110016)

摘 要: 连续纤维增强陶瓷基复合材料具有高强韧、耐氧化的特性, 现已成为航空航天领域重要的高温结构候选材料。反应熔渗法可实现陶瓷基复合材料的大规模、短周期和低成本制备, 是目前最具有商业化前景的技术之一。然而, 传统反应熔渗法制得陶瓷基复合材料存在着基体碳残留、纤维刻蚀等问题, 导致材料力学与氧化-烧蚀性能不佳。为突破传统碳基体陶瓷化程度低的局限性, 相关研究人员采用碳基体孔结构构筑方法, 通过多孔碳基体取代传统熔渗预制体中致密碳基体, 以促进碳基体的陶瓷化转变及反应熔体的消耗, 进而实现陶瓷基复合材料的性能优化。本综述介绍了采用多孔碳陶瓷化策略制备 SiC 陶瓷、SiC/SiC 复合材料、C/SiC 复合材料及超高温陶瓷基复合材料的相关研究进展, 并且通过与传统反应熔渗法对比, 验证了多孔碳陶瓷化策略的优势, 同时总结了相关多孔碳基体制备方法的发展演变过程, 最后针对先进陶瓷基复合材料的基础理论与工艺技术需求, 对多孔碳陶瓷化改进反应熔渗法的未来发展方向进行了展望。

关 键 词: 陶瓷基复合材料; 反应熔渗法; 多孔碳陶瓷化; 综述

中图分类号: TM285 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)06-0623-11

Research Progress of Ceramic Matrix Composites Prepared by Improved Reactive Melt Infiltration through Ceramization of Porous Carbon Matrix

ZHAO Rida, TANG Sufang

(Frontier Materials Division, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Owing to the high strength/toughness and excellent anti-oxidation ability, continuous fiber reinforced ceramic matrix composites have become the preferred candidates for high temperature structural materials in aerospace field. Reactive melt infiltration can achieve the large-scale, short-cycle and low-cost production of ceramic matrix composites, which has been widely considered to be one of the most promising technologies from a commercial perspective. However, the mechanical and anti-oxidation/ablation properties of obtained composites prepared by conventional reactive melt infiltration are not satisfactory due to the existence of residual carbon and corroded fibers. In order to address the problems, relevant researchers constructed porous carbon matrix to replace conventional densified structure to promote its ceramic transformation and the consumption of reactive melt, thus achieving the

收稿日期: 2023-12-31; 收到修改稿日期: 2024-02-27; 网络出版日期: 2024-02-27

基金项目: 国家自然科学基金(52272075, U20A20242)

National Natural Science Foundation of China (52272075, U20A20242)

作者简介: 赵日达(1995-), 男, 博士, 助理研究员. E-mail: rdzhao16s@imr.ac.cn

ZHAO Rida (1995-), male, PhD, assistant professor. E-mail: rdzhao16s@imr.ac.cn

通信作者: 汤素芳, 研究员. E-mail: sftang@imr.ac.cn

TANG Sufang, professor. E-mail: sftang@imr.ac.cn

improved performance of ceramic matrix composites. This paper reviewed the research progress about the preparation of SiC ceramics, SiC/SiC composites, C/SiC composites, and ultra-high temperature ceramic matrix composites by porous carbon ceramization strategy. Besides, the superiority of the method was verified compared to conventional reactive melt infiltration. The development of preparation methods for porous carbon matrix was also summarized. Finally, in term of the requirements of basic theory and technology for advanced ceramic matrix composites, the prospect for the future development of improved reactive melt infiltration to prepared ceramic matrix composites was discussed.

Key words: ceramic matrix composite; reactive melt infiltration; porous carbon ceramization; review

连续纤维增强陶瓷基复合材料(以下简称陶瓷基复合材料)是以高强度、高模量的纤维织物为增强体,耐高温、抗氧化性能优良的陶瓷材料为基体的一类复合材料^[1-6]。根据基体类型不同,陶瓷基复合材料主要分为硅基非氧化物复合材料(C/SiC^[7-8]、SiC/SiC^[9-10]等)、超高温陶瓷基复合材料(C/UHTCs^[11-12]等),以及氧化物陶瓷基复合材料($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等)。相比于陶瓷材料,陶瓷基复合材料在断裂过程中可通过裂纹偏转、纤维拔出、纤维桥联等多种增韧机制实现非脆性断裂,引入纤维增强体使得材料的损伤容限与使用可靠性得到大幅提升^[2,6]。相比于其他纤维增强复合材料(如碳/碳复合材料^[13-14]、树脂基复合材料^[15-16]),陶瓷基复合材料基体熔点高且在氧化环境中不发生氧化(氧化物基体)或可生成阻碍氧扩散的防护层(碳化物、硼化物基体),因此陶瓷基复合材料的高温抗氧化性能优势显著。可见,陶瓷基复合材料集成了增强体与基体的优势,表现出优异的综合性能,并在航空航天领域获得相关应用。

随着航空航天技术的快速发展,飞行器服役环境愈发恶劣^[17-18],对复合材料使役性能的要求也越加严苛;同时,随着航空航天产业规模的逐年增长,复合材料产品的需求与日俱增。因此,开发高性能陶瓷基复合材料的低成本、短周期、规模化制造技术成为现阶段该材料领域面临的主要挑战。碳化硅陶瓷基复合材料与超高温陶瓷基复合材料的主要制备方法包括浆料浸渍法(Slurry infiltration, SI)^[19-20]、化学气相渗透法(Chemical vapor infiltration, CVI)^[9]、先驱体浸渍裂解法(Polymer infiltration and pyrolysis, PIP)^[10, 21]以及反应熔渗法(Reactive melt infiltration, RMI)^[18, 22]等。其中, RMI 的基本原理为:熔融金属或者合金在毛细作用力的驱动下渗入预制体的孔隙中并与预制体的碳/硼基体发生原位反应生成陶瓷相,从而获得陶瓷基复合材料。RMI 工艺成本较低,是目前最具有商业化前景的技术之一,有望大规模、低成本制备陶瓷基复合材料^[2]。然而,

在该工艺过程中渗入的熔体可与纤维发生反应,进而损伤纤维,因此 RMI 制得的陶瓷基复合材料力学性能较差。此外,由于渗入熔体与预制体中的碳/硼基体无法完全反应,所制得陶瓷基复合材料内部会残留有大量过剩熔体及未反应的碳/硼基体,这严重影响了材料的高温力学性能与长时间抗氧化、抗烧蚀性能。因此,如何克服该工艺过程中纤维损伤以及反应熔体、碳/硼基体残留等缺陷,在保留其天然技术优势的同时提升复合材料的性能成为众多学者的研究热点。

相关研究表明, RMI 工艺缺陷的本质原因在于传统碳/硼基体的陶瓷化程度过低。基于该原因,大量未反应基体残留于陶瓷基复合材料内部;同时,由于反应熔体消耗量较少,大量反应熔体残留于孔道中并刻蚀相邻纤维。相比于传统的大尺寸且致密的碳/硼基体,微米或亚微米级的多孔基体具有比表面积大、骨架颗粒小及反应活性高等优点,通过引入多孔基体替代或部分替代大尺寸致密基体的方法可在一定程度上促进预制体基体与熔体的充分反应。自 20 世纪 70 年代 Hucke 首次采用硅或硅合金熔渗多孔碳材料制得碳化硅陶瓷^[23],多孔碳陶瓷化的策略相继为传统反应烧结(制备陶瓷材料)^[24-27]与 RMI(制备陶瓷基复合材料)^[28-40]的工艺优化提供了新思路。美国航空航天局(NASA)^[28-29]、德国宇航中心(DLR)^[30]、中国科学院上海硅酸盐研究所^[31-33]、西北工业大学^[34]、中南大学^[35]、航天材料及工艺研究所^[36]、航天特种材料及工艺技术研究所^[37]及中国科学院金属研究所^[38-40]等国内外单位均采用多孔碳陶瓷化策略(陶瓷化的多孔碳典型形貌如图 1 所示),通过调节基体结构促进其陶瓷化转变,降低未反应熔体/基体的含量,降低纤维的刻蚀程度,以优化陶瓷基复合材料的综合性能。本文将系统总结多孔碳陶瓷化策略制备 SiC 陶瓷材料、SiC 基复合材料及超高温陶瓷基复合材料的相关工作,并展望多孔碳陶瓷化策略制备陶瓷基复合材料的未来发展。

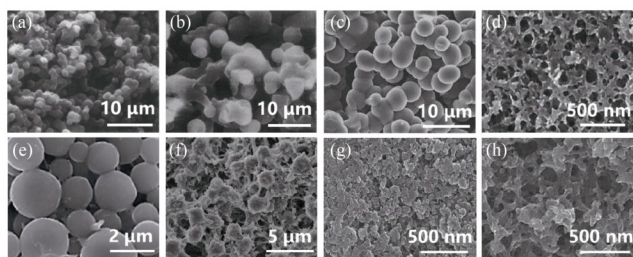


图1 用于制备(a~d) SiC^[24-27], (e) SiC/SiC^[33], (f, g) C/SiC^[31,39]及(h) C/SiC-ZrC^[18]的多孔碳典型形貌

Fig. 1 Typical morphologies of porous carbon for preparation of (a-d) SiC^[24-27], (e) SiC/SiC^[33], (f, g) C/SiC^[31,39] and (h) C/SiC-ZrC^[18]

1 SiC 陶瓷材料

多孔碳陶瓷化策略起源于 20 世纪 70 年代,并于 20 世纪 90 年代得到发展。1990 年,美国麻省理工学院蒋业明等^[24]以糠醇树脂为碳源、乙二醇为溶剂、有机酸为催化剂,采用相分离的方法获得多孔碳。具体过程为:上述原料在固化过程中首先形成均一的互溶液体,随着温度升高,溶液分离成富溶剂相和富树脂相,同时由于溶剂在高温不断挥发形成多孔树脂,最终多孔树脂碳化后形成多孔碳。蒋业明等^[25]通过改变溶剂的含量来控制多孔碳的密度,并选取密度分别为 0.63、0.72 及 0.81 g/cm³ 的多孔碳进行渗硅,实验结果表明随着碳密度增大,所生成陶瓷中 Si 的体积分数由 34.5% 降低至 15.8%。NASA 格伦研究中心 Singh 等^[26]以糠醇树脂为原料,以二羟基乙基醚和三甘醇混合物为造孔剂,以甲苯磺酸为催化剂制得多孔碳材料的密度约为 0.86 g/cm³、中位孔径约为 1.3 μm。该材料渗硅后获得的碳化硅的硅原子分数为 8%、室温弯曲强度为 (369±28) MPa,比传统反应烧结碳化硅的残硅量低且强度较高。同时, Singh 等^[41]通过理论计算得出当多孔碳孔隙率小于 37.9% 时, Si-Mo 1.7% (原子分数) 合金浸渗过程中由于体积膨胀会堵塞孔道,进而造成碳骨架不能实现完全陶瓷化转变。在此基础上, Singh 等^[41]选用具有适宜孔隙率、孔径尺寸为 0.2 μm 的多孔碳,经熔渗 Si-Mo 合金后制得包含有碳化硅、二硅化钼和硅的陶瓷材料,其断裂韧性明显高于渗硅后获得的碳化硅材料。除制备陶瓷块体之外, Singh 等^[42]同样采用该工艺连接 SiC 构件,制得 SiC 接头的宽度约为 50 μm 且由 SiC 与 Si 组成,连接后的 SiC 构件力学性能有所下降,这与接头中 Si 含量过高且分布不均匀有关。

21 世纪初,国内多孔碳陶瓷化技术得以快速发

展。中国科学院上海硅酸盐研究所王艳香等^[43]采用 Singh 的理论模型计算出碳硅反应的体积膨胀率约为 58%,由此得出多孔碳实现全陶瓷化的临界密度为 0.963 g/cm³;同时,以糠醇树脂为原料、对甲苯磺酸为固化剂,采用不同配比的二甘醇、三甘醇和水的混合物为造孔剂制得密度在 0.57~0.92 g/cm³ 范围的 5 种多孔碳,其中位孔径为 0.03~2.58 μm。通过对比渗硅后制得碳化硅的力学性能可知,碳化硅弯曲强度随着多孔碳密度的增加而得到显著提升。密度为 0.92 g/cm³ 的多孔碳经气相渗硅后可获得弯曲强度高达 630 MPa,残硅量仅为 8% (原子分数) 的碳化硅陶瓷^[43]。除此之外,王艳香等^[44]对密度相近但具有不同结构(球形碳颗粒、交联碳网络和层状碳颗粒)的 3 种多孔碳所制得的碳化硅进行了对比,结果表明,球形碳颗粒结构多孔碳制得的碳化硅结构均匀,其弯曲强度((410±30) MPa)显著高于另外两种结构多孔碳所制碳化硅((240±35)、(145±40) MPa)。西安交通大学徐顺建等^[45]以酚醛树脂、乙二醇及苯磺酰氯的混合物为原料制得多孔碳材料,同时研究了固化剂含量对多孔碳结构的影响。相关结果表明,固化剂含量对孔径尺寸影响不大,然而随着固化剂含量增加,多孔碳的碳壁变薄,孔隙率显著增加。同时,徐顺建等^[27,46]采用多孔碳陶瓷化策略结合光固化技术制备出复杂尺寸的碳化硅构件,并阐述了多孔碳陶瓷化的相关机制^[47]:液硅浸渗过程中由于多孔碳中各位置接触液硅的先后顺序不同,碳壁厚度存在尺寸差异,部分区域碳壁优先溶解并发生断裂,形成碳化硅包裹碳颗粒的结构,其中的碳颗粒通过碳化硅层中原子扩散实现陶瓷化转变,最终实现完全陶瓷化。

哈尔滨工业大学袁志勇^[48]以酚醛树脂和糠醇为碳源、乙二醇为溶剂与造孔剂、苯磺酰氯为固化剂同样制备出孔道可控的多孔碳,并系统研究了原料组成和裂解温度对多孔碳孔结构的影响规律。结果表明:随着糠醇和固化剂含量增加,树脂溶液凝胶固化速率加快,导致挥发性缩聚产物和乙二醇的挥发速率更快,树脂相的固化程度更高,其碳化过程中抵抗收缩的能力更强,因此多孔碳的孔径与孔隙率均有所增加;而裂解温度升高则会导致多孔碳中的孔隙合并,因此孔径随之增大。同时,袁志勇将碳化硅粉末与上述树脂溶液混合配制成陶瓷浆料,经固化、碳化以及渗硅等过程制得碳化硅陶瓷,并阐述了多孔碳陶瓷化过程中的溶解-析出机制,即碳与硅反应过程是碳溶解于液硅中形成过饱和溶液,在温度梯度与浓度梯度的作用下过饱和溶液迁移至所

添加陶瓷颗粒表面并析出碳化硅,从而实现其外延生长。中国科学院上海硅酸盐研究所吴西士等^[49-50]采用类似方法制备出多孔碳材料(图 2),并研究了树脂溶液体系中金属盐对多孔碳结构的影响。结果表明,随着金属离子含量增加,制得多孔碳的孔隙率与平均孔径均呈现先增加后减少的趋势。这是由于金属离子可促进树脂固化反应,但其含量过高时易团聚,进而造成溶液中具有催化活性的金属离子数量减少。同时,通过对比 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 及 Cu^{2+} 金属离子对多孔碳孔径的影响效果可知, Zn^{2+} 对孔径影响最大, Fe^{2+} 次之,而 Cu^{2+} 对多孔碳孔径尺寸的影响最小。除金属离子之外,添加硼酸同样有利于提高多孔碳孔径尺寸,其原理为硼酸中 B-OH 与酚醛树脂中酚羟基反应形成 B-O-C 键,该反应可增加固化后树脂混合物的单体分子链长度,促进相分离过程。金属盐离子与硼酸的协同调控使得多孔碳孔径尺寸更大、孔径分布更均匀。吴西士等将添加惰性原料(SiC)的树脂溶液涂覆在 C/SiC 复合材料之间,经固化、碳化、渗硅后连接 C/SiC 。研究发现,孔隙率大的多孔碳反应后残留大量硅,造成 SiC 接头力学性能下降,多孔碳的密度在 $0.71\sim 0.90\text{ g/cm}^3$ 范围内较为合适。并且,随着 SiC 填料含量增加, C/SiC 复合材料连接件弯曲强度也随之增加。当 SiC 质量分数为 50% 时,连接件的弯曲强度达到 $(216\pm 44)\text{ MPa}$,与 C/SiC 基体的强度相当,连接件的力学

性能最优。本研究团队^[2]采用酚醛树脂、造孔剂及固化剂为原料制得密度为 $0.50\sim 0.90\text{ g/cm}^3$ 的纳米多孔碳,经渗硅后可获得不同的碳化硅材料。实验结果表明,随着多孔碳密度升高,制得碳化硅骨架中的残硅量逐渐降低,碳化硅材料的力学性能逐渐提高,密度为 0.90 g/cm^3 的纳米多孔碳适宜作为渗硅基体。

在多孔碳陶瓷化制备碳化硅的相关工作中,多孔碳几乎完全采用相分离技术制备,研究者致力于通过树脂、造孔剂及固化剂的种类替换,成分调节及其它改性方法来调节多孔碳孔结构。典型多孔碳的碳源、密度、中位孔径及熔渗后生成的碳化硅密度与硅含量如表 1 所示,可以看出,随着多孔碳陶瓷化技术的发展,多孔碳的碳源由糠醇树脂逐渐转变

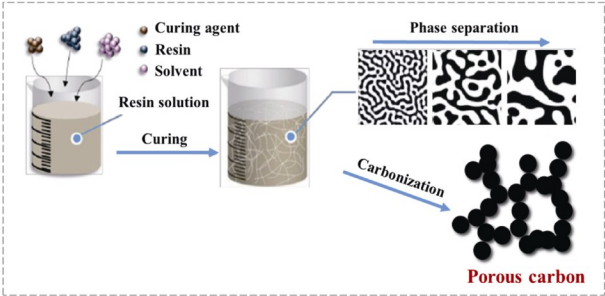


图 2 通过相分离法制备多孔碳的示意图^[49]
Fig. 2 Schematic illustration of preparation for porous carbon by phase separation^[49]

表 1 多孔碳的碳源、密度、中位孔径及生成陶瓷的密度与硅含量
Table 1 Carbon sources, densities and median pore diameters of porous carbon, densities and Si content of obtained ceramics

Carbon source	Density of porous carbon/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Median pore diameter of porous carbon/nm	Density of ceramic/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Si content/% (in mass)	Ref.
Furfuryl alcohol	/	1000	/	/	[25]
Furfuryl alcohol	0.86	1300	/	/	[26]
Furfuryl	0.74	2580	3.04	17.6	[49]
	0.65	1940	2.81	34.7	
	0.58	670	3.01	/	
	0.90	40	3.07	/	
Phenol formaldehyde	0.79	2363	2.10	13.0	[43]
	0.79	1552	2.81	12.0	
	0.74	1226	2.88	16.0	
	0.74	642	2.91	14.0	
	0.73	190	2.93	16.0	
Phenol formaldehyde	0.72	39.9	2.92	20.0	[27]
	0.72	39.9	3.07	15.4	
	0.79	28.8	3.08	12.2	
	0.78	38.7	2.95	3.1	
Phenol formaldehyde	0.90	20.1	2.90	3.6	[2]

为酚醛树脂,多孔碳的孔径由微米级逐渐减小至纳米级。这是由于酚醛树脂的固化温度低于糠醇树脂,酚醛树脂溶液相分离过程中形成的富树脂相与富溶剂相尺寸将显著减小,而这将进一步减小多孔碳的碳壁尺寸及孔径。事实上,在实现多孔碳完全陶瓷化的基础上,减小多孔碳的碳壁尺寸和孔径可有效地减小液硅熔池的尺寸,缩短碳原子的扩散路径,有利于获得残硅含量少且呈纳米级弥散分布的高性能碳化硅陶瓷。同时可以看出,酚醛树脂所制备的多孔碳密度已接近理论密度,而提高多孔碳密度可有效减少残硅的含量。因此,采用酚醛树脂为原料获得密度较大且碳壁与孔径尺寸较小的多孔碳基体为该工艺的优选方案及未来重点关注方向。

2 SiC/SiC 复合材料

由上文可知,经过数十年发展,多孔碳陶瓷化制备碳化硅陶瓷材料的相关设计理念与技术方法已趋于成熟。同时,由于航空航天领域对于纤维增强陶瓷基复合材料的迫切需求,采用多孔碳陶瓷化策略制备碳化硅基复合材料的相关工作随之出现并得以发展。NASA 格伦研究中心 Singh 等^[28]将多孔碳基体引入带有碳界面的碳化硅纤维预制体中,并采用 Si-Nb2%(原子分数)合金进行熔渗,获得致密的 SiC/SiC 复合材料。纤维顶出实验结果表明,所制得复合材料的界面脱黏强度约为 67 MPa,界面摩擦应力约为 60 MPa,四点弯曲强度约为 297 MPa。同时, Singh 等^[29]采用 Si-Mo1.7%(原子分数)合金熔渗无保护界面的 SiC/C 预制体制得 SiC/SiC 复合材料,由于多孔碳对熔体的充分消耗,纤维损伤较小。纤维顶出实验结果表明,该复合材料具有理想的弱界面结合,平均脱黏应力在 29~64 MPa 范围。当测试温度从室温提高到 800 °C,脱黏应力测试值几乎无变化,表明材料中残余应力较小。DLR 的 Mainzer 等^[30]将含有 β -萘酚的酚醛树脂浸渍到碳化硅纤维预制体中,经固化、裂解后获得基体孔径为 1~4 μm 的碳化硅纤维增强碳泡沫,渗硅后可获得基体近碳化硅化学计量比的 SiC/SiC 复合材料。由于碳泡沫对液硅的充分消耗以及 BN_x/SiN_x 界面的保护作用,碳化硅纤维损伤较小。中国科学院上海硅酸盐研究所张俊敏等^[33]通过改变造孔剂与树脂的比例调节多孔碳基体孔结构,并选用造孔剂与树脂比例为 0.2 的树脂溶液,在碳化硅纤维浸渍 SiC 浆料后进行浸渍-固化-裂解-渗硅,最终制得 SiC/SiC 复合材料。与采用纯树脂溶液制备的 SiC/SiC 复合材料相比,添

加造孔剂可提高碳基体的陶瓷化程度,制得材料具有更高的密度($(2.61 \pm 0.05) \text{ g/cm}^3$)、弯曲强度($(200.50 \pm 7.33) \text{ MPa}$)及模量($(79.19 \pm 0.65) \text{ GPa}$)。同时,张俊敏等通过简化的浸渗动力学模型计算得出:未添加造孔剂的预制体熔渗过程中孔隙闭合时间约为 36 s,而添加造孔剂的预制体熔渗过程中孔隙闭合时间约为 89 s(图 3)。孔隙闭合时间越长,越有利于更多熔体渗入预制体内部,进而提高基体碳的陶瓷转化率,使得 SiC/SiC 具有更优的力学性能。西北工业大学郭广达等^[34]采用糠醇和甲醛作为碳源,以乙醇和 P-123 为溶剂和造孔剂,以氨盐为固化剂,通过溶胶-凝胶法在碳化硅纤维预制体中制得多孔树脂基体(图 4),再经碳化后得到多孔碳材料。郭广达等同样将原料溶液浸入已浸渍 SiC 浆料的碳化硅纤维预制体,获得具有相互连通孔隙的纤维增强碳化硅颗粒-多孔碳材料。将该材料渗硅后制得 SiC/SiC

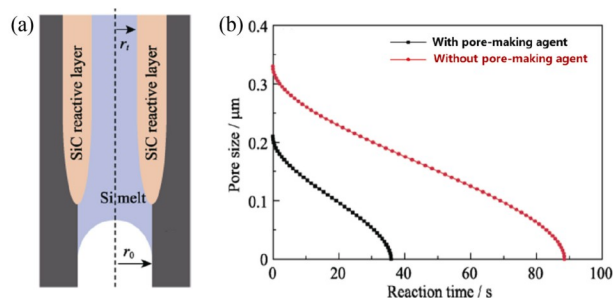


图 3 (a) RMI 过程中生成的陶瓷层示意图和(b)预制体孔径随渗透时间的变化曲线^[33]

Fig. 3 (a) Schematic illustration of ceramic layer generated during the RMI and (b) curves of preforms pore radius vs infiltration time^[33]

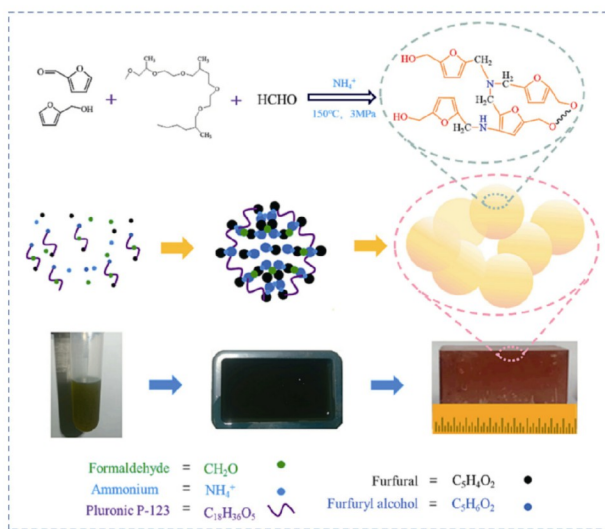


图 4 溶胶-凝胶法制备多孔树脂的示意图^[34]

Fig. 4 Schematic illustration of formation of porous resin obtained by Sol-Gel^[34]

复合材料的弯曲强度高达 (808.7 ± 10.2) MPa, 拉伸强度高达 (317.4 ± 12.4) MPa, 断裂韧性为 (25.5 ± 3.8) MPa·m^{1/2}。而采用树脂碳为基体的预制体熔渗后获得的 SiC/SiC 复合材料的弯曲强度为 (287.6 ± 8.3) MPa, 拉伸强度为 (183.3 ± 4.6) MPa, 断裂韧性为 (16.5 ± 4.4) MPa·m^{1/2}, 对比可知采用多孔陶瓷化策略制得材料的力学性能显著提高。

3 C/SiC 复合材料

除 SiC/SiC 复合材料之外, 采用多孔陶瓷化策略制备 C/SiC 复合材料的相关工作也得到了长足发展。中国科学院上海硅酸盐研究所钟强等^[31-32]在高残碳率的酚醛树脂中添加低残碳率的造孔剂, 由于造孔剂热稳定性差、残碳率低, 在裂解过程中大部分分解为气体, 因此该混合溶液裂解后可形成具有连续孔隙结构的碳基体。钟强等分别采用树脂碳或多孔碳为基体的预制体熔渗后获得两种 C/SiC 复合材料。树脂碳为基体的预制体熔渗后制得 C/SiC 复合材料中碳化硅基体含量较少, 且存在大量未反应的树脂碳及残余硅; 而采用多孔陶瓷化策略制得 C/SiC 复合材料中不存在大尺寸未反应的碳基体和残余硅。多孔陶瓷化策略制得 C/SiC 复合材料的拉伸强度为 (159 ± 5) MPa, 比传统熔渗工艺制得 C/SiC 复合材料的拉伸强度 $((109 \pm 4)$ MPa)提高约 46%。同样, 传统方法制得 C/SiC 复合材料的断口处存在大尺寸未反应的树脂碳, 由于未反应碳本身强度低于碳化硅, 且碳与碳化硅界面处易产生应力集中, 因此该组分会对复合材料的力学性能产生显著的负面影响, 而多孔陶瓷化制得材料的断口处不存在该物相。航天材料及工艺研究所冯志海院士等^[36]在酚醛树脂中添加造孔剂(乙醇、甲醇及乙二醇中的一种或混合物)与固化剂(醋酸、磷酸、硫酸及盐酸中的一种或混合物), 并将树脂溶液浸入碳纤维预制体中, 经固化-裂解-渗硅后获得拉伸强度 ≥ 300 MPa, 弯曲强度 ≥ 300 MPa, 1500 °C 静态氧化 20 min 失重率 $< 1.5\%$ 的 C/SiC 复合材料。

本研究团队^[38]将酚醛树脂、乙二醇及固化剂混合均匀制得前驱体溶液, 并将其浸渍到带热解炭(PyC)界面层的碳纤维预制体中, 采用高压辅助相分离与高温固化方法, 通过抑制乙二醇的沸腾与游离酚等物质的挥发, 促进酚醛树脂更多活性位点参与聚合反应, 进而在固化-碳化后获得具有均匀纳米孔结构及适宜孔隙率的碳气凝胶(CA)复合材料。为研究 C/C 预制体的基体结构对 C/SiC 复合材料成

分与性能的影响规律, 选用基体为传统 PyC 与树脂碳(ReC)的两种 C/C 预制体作为对比样品^[39], 并将上述三种 C/C 预制体在 1500~1600 °C 渗硅, 所制得的 C/SiC 复合材料分别记为 S-CA、S-PyC 与 S-ReC。由三种 C/SiC 复合材料的 XRD 图谱(图 5)可以看出, S-CA 谱图中硅的衍射峰极其微弱, 说明其残硅含量少。与之相反, S-PyC 和 S-ReC 谱图中硅的衍射峰强, 说明这两种材料中存在大量残硅。S-CA、S-PyC 与 S-ReC 的三点弯曲强度分别为 (218.1 ± 16.6) 、 (170.5 ± 11.0) 与 (128.0 ± 13.2) MPa。S-CA 的弯曲强度最高, 其强度分别为 S-PyC 和 S-ReC 弯曲强度的 127.9%和 170.4%, 该结果与其碳纤维未被刻蚀、基体强度高以及界面结合适中有关。同时, 经表面温度 2200 °C、持续 500 s 的氧-乙炔烧蚀, S-CA 的线性烧蚀率最小、质量烧蚀率较小, 这是由于 S-CA 中 SiC 基体致密, 在烧蚀过程中表面形成的连续 SiO₂ 保护层可抑制氧原子向内扩散并抵抗气流冲刷, 而 S-PyC 和 S-ReC 中存在大量未反应的碳和残留的硅, 烧蚀表面不能形成连续的 SiO₂ 保护层, 因此烧损严重。为考察液硅在 CA 中的熔渗动力学行为, 本研究团队^[51]以双壁碳纳米管的理想模型来简化 CA 中的纳米孔道结构(图 6(a)), 采用分子动力学模拟研究了液硅在纳米孔道中的毛细熔渗行为。结果表明, 当双壁碳纳米管内径大于 3 nm 时, 液硅的熔渗高度 H 与熔渗时间 t 的平方根成正比, 如图 6(b)所示; 当双壁碳纳米管内径小于 3 nm 时, 由于管壁的收缩, 液硅的毛细熔渗会迅速被抑制(图 6(c))。基于 H 与 t 的函数关系, 进一步计算了在不同管径下熔融硅的熔渗速率 C_D 。计算结果表明 C_D 与碳纳米管的有效直径 D_{eff} ($D_{\text{eff}} = D + 11.98$) 的平方根成正比关系, 该表达式与适用于宏观尺度下的 Lucas-Washburn 公式相吻合。采用该表达式预测液硅在平均孔径为 68 μm

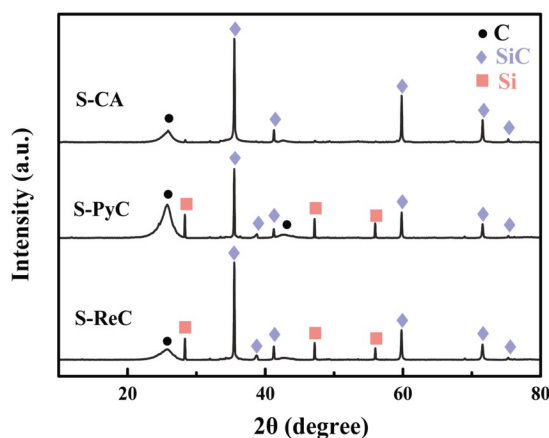


图 5 不同 C/SiC 复合材料的 XRD 图谱^[39]

Fig. 5 XRD patterns of different C/SiC composites^[39]

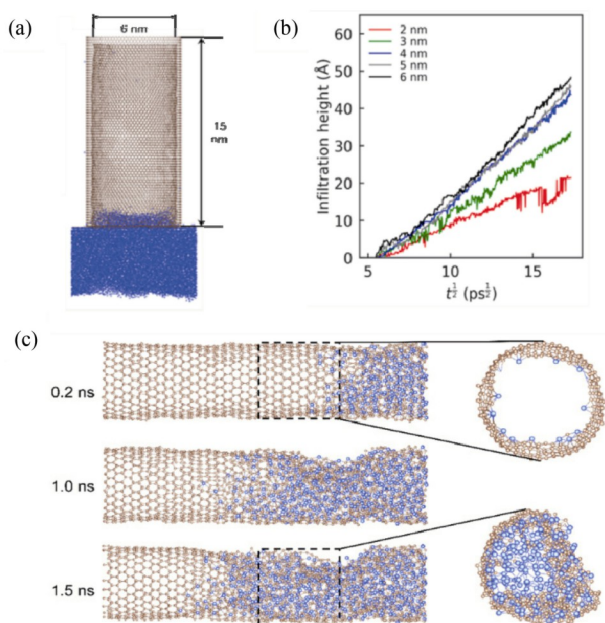


图 6 (a)双壁碳纳米管液硅熔渗模型示意图, (b)液硅熔渗高度(H)与融渗时间(t)之间的对应关系和(c)液硅在内径 2 nm 双壁碳纳米管模型中的毛细熔渗行为^[51]

Fig. 6 (a) Schematic illustration of liquid Si infiltration in double-walled carbon nanotubes, (b) relationship between infiltration height (H) and infiltration time (t) for liquid Si infiltration, and (c) capillary infiltration behavior of liquid Si into a double-walled carbon nanotubes with an inner tube diameter of 2 nm^[51]

的孔道中的熔渗速率, 对比发现预测值与实验观测结果较吻合, 验证了基于分子动力学模拟所得到的定量表达式的可靠性。

4 超高温陶瓷基复合材料

碳化硅基复合材料服役过程中可通过基体氧化生成致密且氧扩散率低的 SiO_2 保护层, 阻止氧化介质向材料内部扩散。然而, 在低氧分压或温度高于 1650°C 的有氧环境中, 碳化硅基体的氧化行为由被动氧化($\text{SiC} + 2\text{O}_2 \uparrow = \text{SiO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$)转变为主动氧化($\text{SiC} + \text{O}_2 \uparrow = \text{SiO} \uparrow + \text{CO} \uparrow$), 气态氧化产物 SiO 占据主导地位; 同时, SiO_2 热稳定性随温度升高而大幅降低, 高于 1650°C 时 SiO_2 玻璃相将大量挥发, 表面氧化防护层会迅速失效^[52]。因此, 碳化硅基复合材料的长时使用温度一般限制在 1650°C 以下。然而随着飞行器技术的不断发展, 热防护材料的使役温度可达 2000°C 以上。相比于碳化硅基复合材料, 超高温陶瓷基复合材料在氧化-烧蚀环境中可形成独特的复合氧化层(例如, Zr/HfO_2 形成的骨架结构可以显著提高氧化层结构稳定性, 而 Zr/HfSiO_4 与 SiO_2 玻璃相则在 Zr/HfO_2 骨架中起孔洞填充作用而抑制

氧扩散), 因此超高温陶瓷基复合材料的耐受温度(可达 2000°C 以上)显著高于碳化硅基复合材料, 该类材料成为目前高温结构材料领域的研究热点^[52]。采用多孔碳陶瓷化策略制备超高温陶瓷基复合材料的工作始于 2015 年, 中国科学院上海硅酸盐研究所汪登科等^[53]采用 ZrO_2 作为造孔剂, ZrO_2 与碳基体发生碳热还原反应后可生成 ZrC 及多孔碳基体, 将熔融态 ZrSi_2 渗入 $\text{C}/\text{ZrC}-\text{C}$ 预制体中可获得 $\text{C}/\text{ZrC}-\text{SiC}$ 复合材料。然而, 即使碳纤维表面存在 $(\text{PyC}/\text{SiC})_3$ 复合界面, 高温下 $\text{Si}-\text{Zr}$ 熔体仍然会对碳纤维造成刻蚀, 同时基体中仍残留大量 ZrSi_2 , 因此制得 $\text{C}/\text{ZrC}-\text{SiC}$ 复合材料的弯曲强度仅为 $(94.89 \pm 16.7) \text{ MPa}$ 。为解决该问题, 中国科学院上海硅酸盐研究所倪德伟等^[54]将改性的 ZrC 前驱体浸渍到碳纤维预制体中, 经过高温裂解及碳热还原反应获得基体为纳米多孔 $\text{ZrC}-\text{C}$ 的熔渗预制体(图 7)。经渗硅后可获得弯曲强度高达 380 MPa 的 $\text{C}/\text{ZrC}-\text{SiC}$ 复合材料, 其优异的力学性能得益于 ZrC 颗粒的界面保护作用。除碳热还原反应制得的多孔 $\text{ZrC}-\text{C}$ 基体之外, 中国科学院上海硅酸盐研究所陈小武等^[55-56]采用溶胶-凝胶法将多孔 $\text{B}_4\text{C}-\text{C}$ 基体引入碳纤维预制体中, 经熔渗 ZrSi_2 后获得 $\text{C}/\text{SiC}-\text{ZrC}-\text{ZrB}_2$ 复合材料。同时阐述了 ZrB_2 的生成机理: B 原子溶解于熔体中形成富 B 相, 其与 Zr 结合生成 ZrB_2 。由于六方晶型的 ZrB_2 具有特定的生长择优取向, 生成的 ZrB_2 呈明显的棒状结构。

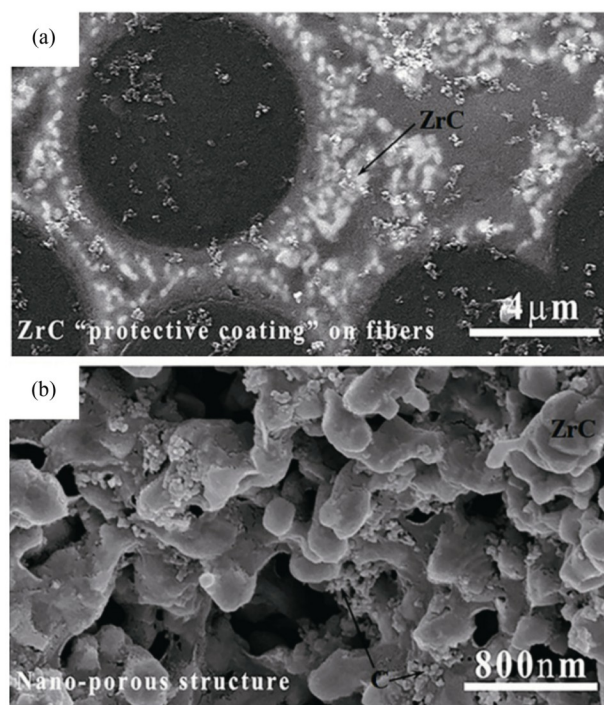


图 7 $\text{C}/\text{ZrC}-\text{C}$ 预制体的(a)界面结构和(b)基体形貌^[54]

Fig. 7 Microstructures of (a) interface and (b) matrix in the $\text{C}/\text{ZrC}-\text{C}$ preform^[54]

航天特种材料及工艺技术研究所杨良伟等^[37]将黏度适宜的柠檬酸盐水溶液浸渍到碳纤维预制体中,通过高温裂解-酸洗可获得基体为多孔结构的 C/C 复合材料,经 Si-Zr 熔渗后可获得 C/SiC-ZrC 复合材料。中南大学王雅雷等^[35]以酚醛树脂为碳源、磷酸为固化剂、乙醇和乙二醇为造孔剂,将酚醛树脂、磷酸、乙醇和乙二醇按 7:3:2:1 的质量比配制为树脂溶液,并将其浸渍到带有 PyC 界面的碳纤维预制体中,经 900 °C 碳化及 2000 °C 石墨化后获得基体为多孔碳的 C/C 复合材料(图 8(a, b))。由 C/C 的孔径分布可知(图 8(c)),引入多孔碳可有效减小预制体中的孔隙。以 Si、Zr 和 Hf 按摩尔分数 70.00%、17.15% 和 12.85% 混合得到的金属粉末为原料,在 2000 °C 下进行熔渗。经 Si-Zr-Hf 熔体的浸渗,多孔 C/C 预制体转变为 C/C-SiC-(Zr_xHf_{1-x})C 复合材料(图 8(d))。实验结果表明,熔渗预制体孔径减小可以有效缩短碳原子向金属熔体扩散的路径,有利于碳基体的陶瓷化转变。本研究团队^[18]通过将酚醛树脂、乙二醇和六次甲基四胺配制的树脂溶液浸渍到带 PyC 界面的碳纤维预制体中,并经固化-裂解后获得 CA 复合材料,经 ZrSi₂ 或 HfSi₂ 熔渗后获得几乎无残余合金的 C/SiC-ZrC 或 C/SiC-HfC,其陶瓷基体致密且超高温陶瓷相(ZrC 或 HfC)在 SiC 基体中呈亚微米级均匀分布(图 9),并对 C/SiC-ZrC 与 C/SiC-HfC 复合材料在不同温度下的烧蚀行为进行了对比研究。同时,为获得不同烧蚀环境下超高温陶瓷基复合材料的成分优化策略,本研究团队^[2]采用相似工艺制备了具有超高温陶瓷固溶体的 C/SiC-(Ti,Hf)₃SiC₂-(Hf,Ti)C 以及 C/SiC-(Hf,Zr)C 复

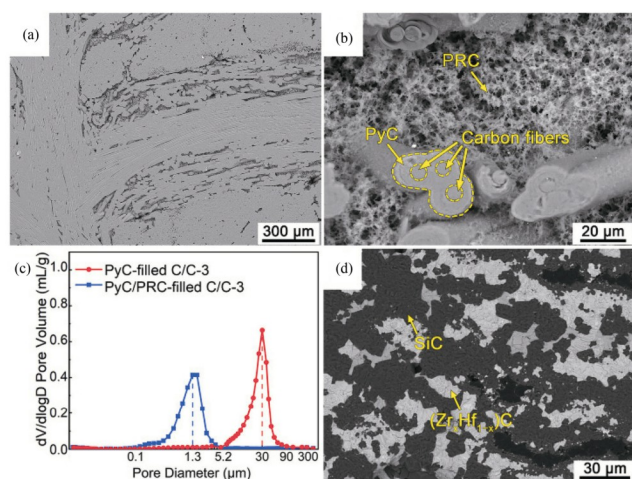


图 8 多孔 C/C 的(a, b)微观结构与(c)孔径分布曲线, (d) C/C-SiC-(Zr_xHf_{1-x})C 的截面形貌^[35]

Fig. 8 (a, b) Microstructures and (c) pore size distribution curves of the porous C/C, and (d) cross-sectional micrograph of the C/C-SiC-(Zr_xHf_{1-x})C^[35]

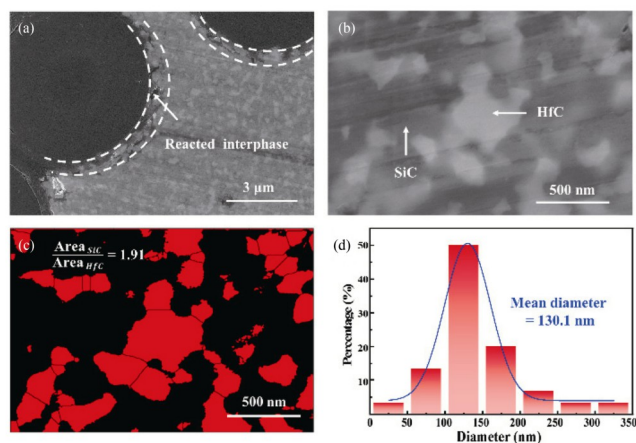


图 9 (a) C/SiC-HfC 与(b, c) SiC-HfC 基体截面形貌, (d) HfC 晶粒直径分布及其平均直径^[18]

Fig. 9 Cross-sectional morphologies of (a) C/SiC-HfC and (b, c) SiC-HfC matrix, and (d) grain diameter distribution of HfC and its mean diameter^[18]

合材料,并在 2200 与 2500 °C 对两者的长时(500 s)烧蚀性能进行评估。结果表明, C/SiC-(Ti,Hf)₃SiC₂-(Hf,Ti)C 复合材料在 2200 °C 烧蚀时,表面可生成氧扩散率低、黏度大的 HfTiO₄ 相,其抗烧蚀性能优于 C/SiC-(Hf,Zr)C 复合材料;在 2500 °C 烧蚀时 HfTiO₄ 分解所形成 TiO₂ 的剧烈挥发及快速剥蚀导致复合材料发生严重烧蚀,而 C/SiC-(Hf,Zr)C 复合材料 C 表面仍然可形成高熔点固态氧化物支撑和较多低氧扩散速率玻璃相填充的复相网络结构,该条件下 C/SiC-(Hf,Zr)C 复合材料的抗烧蚀性能较优。

多孔碳陶瓷化改进 RMI 与传统 RMI 制得陶瓷基复合材料的弯曲强度与抗烧蚀性能对比如图 10 所示,可以看出多孔碳陶瓷化改进 RMI 制得复合材料具有明显的力学及抗烧蚀性能优势。同时由上文可知,针对陶瓷基复合材料的制备,相关研究单位除采用酚醛树脂为原料的相分离法制备多孔碳之外,溶胶-凝胶法和碳热还原法等相继出现。部分多孔预制体的相关孔结构信息如表 2 所示,可以看出多孔预制体中极易出现数微米至数十微米的大尺寸孔隙,该类孔是由于基体填充不完全而在纤维预制体中形成的残余孔隙。大尺寸残余孔隙的存在将使局部预制体在熔渗过程中形成熔体聚集区域,该区域及周边纤维易被刻蚀,且由于多孔碳基体的缺失,该区域熔体不能实现陶瓷化转变,进而在反应结束后形成大尺寸残余金属,因此大尺寸残余孔隙对制得陶瓷基复合材料的成分与性能均会产生明显的负面影响,调节多孔碳前驱体黏度及优化纤维预制体结构等相关工作可能会成为未来多孔碳陶瓷化制备陶瓷基复合材料的重点关注方向;同时,由表 2 可以看出,采

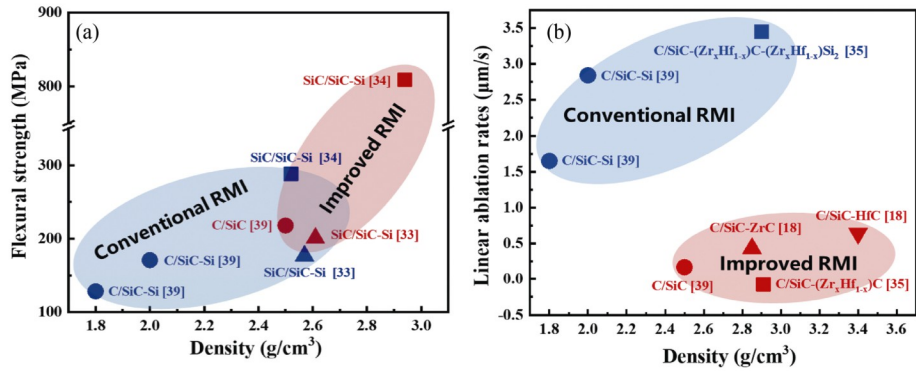


图 10 传统 RMI 与多孔碳陶瓷化改进 RMI 制得陶瓷基复合材料的(a)弯曲强度与(b)2200 °C 线烧蚀率对比^[18,33-35,39]

Fig. 10 Comparison of (a) flexural strength and (b) 2200 °C linear ablation rates of ceramic matrix composites obtained by conventional RMI and improved RMI through ceramization of porous carbon matrix^[18,33-35,39]

表 2 多孔预制体的基体制备方法、中位孔径、孔径分布范围及所生成陶瓷基复合材料的弯曲强度
Table 2 Preparation methods of porous matrix in preform, median pore diameters and predominant pore size ranges of preform, and flexural strength of the obtained ceramic matrix composites

Preform	Preparation method of porous matrix	Median pore diameter/nm	Predominant pore size range/nm	Ceramic matrix composites	Flexural strength/MPa	Ref.
C/SiC-C	Phase separation	1800	500–10000	C/SiC-Si	/	[31]
SiC/ $\text{BN}_x/\text{SiN}_x/\text{C}$	Phase separation	/	1000–4500	$\text{SiC}/_{\text{BN}_x/\text{SiN}_x}/\text{SiC-Si}$	/	[30]
C/ B_4C -C	Sol-Gel	39800	25000–75000	C/ ZrB_2 -SiC-ZrC	231	[56]
C/ B_4C - Al_2O_3 -C	Sol-Gel	/	10–10000	C/ B_4C - Al_2O_3 -SiC-Si	300	[57]
C/ZrC-C	Carbothermal reduction	/	4–130000	C/ZrC-SiC-ZrSi ₂	380	[54]
C/C	Phase separation	41.6	10–80	C/SiC	218	[39]
SiC/SiC-C	Phase separation	/	100–5000	SiC/SiC-Si	201	[33]
C/C	Phase separation	1300	100–5200	C/C-SiC-(Zr _x Hf _{1-x})C	/	[35]
SiC/SiC-C	Sol-Gel	/	500–10000	SiC/SiC-Si	809	[34]
C/C	Phase separation	/	10–130	C/SiC-ZrC	288	[2,18]
				C/SiC-HfC	251	

用溶胶-凝胶法和碳热还原法制备的多孔预制体的残余孔隙的尺寸大于采用相分离技术制备的预制体,这可能与两种工艺过程中多孔碳基体的填充效率有关。虽然溶胶-凝胶法和碳热还原法制备多孔碳具有全流程可控、工艺稳定性好的优点,但是与之相比,相分离技术成本低、周期短、操作简单,并且可有效地发挥 RMI 本身的技术优点,因此相分离技术在多孔碳陶瓷化制备复合材料领域仍具有一定优势地位。

5 结论与展望

多孔碳陶瓷化策略目前已被广泛应用于陶瓷基复合材料的制备中,经国内外相关研究人员研究,多孔碳陶瓷化改进 RMI 比传统 RMI 具有明显的技术优势,可在不影响制备周期与成本的基础上促进碳基体的陶瓷转化以及反应熔体的消耗,所制得 SiC/SiC

复合材料、C/SiC 复合材料及超高温陶瓷基复合材料具有明显的力学及抗氧化、抗烧蚀性能优势,多孔碳陶瓷化策略为高性能陶瓷基复合材料的低成本、短周期、规模化制备提供了选择。然而,多孔碳陶瓷化策略制备陶瓷基复合材料的研究工作尚在起步阶段,其发展依然任重道远。具体而言,多孔碳陶瓷化技术在以下几个方面需要加强研究:

(1)目前针对不同反应熔体类型、反应参数所适宜的多孔碳结构的优化准则尚未形成,无法通过理论计算对多孔碳结构设计系统提供指导;同时,不同多孔碳合成方式导致不同文献报道的多孔碳相貌差异较大,且单一方法获得多孔碳结构调节范围较窄,亟需突破多孔碳跨尺度结构连续调控技术。

(2)目前关于多孔碳陶瓷化机制的研究尚不充分,仅硅碳反应过程就存在扩散控制机制、溶解析出机制及界面控制机制三种假说,且上述三种机制只能解释某些特定的实验现象,各自存在一定的适用范

围,具有普适性的多孔碳陶瓷化机制仍不明确;同时,多孔碳陶瓷化过程中的热力学与动力学因素尚未完全厘清,难以通过调整反应参数精确控制陶瓷生长与孔道闭合行为。

(3)多孔碳陶瓷化技术的适用范围尚需拓展,目前多孔碳陶瓷化技术集中于制备碳化硅基复合材料及成分简单的超高温陶瓷基复合材料,而对于应用潜力极大的稀土组元改性陶瓷基复合材料^[58-59]以及高熵陶瓷基复合材料^[60-61]的制备尚无相关报道,相关熔体设计、反应调控等工作还需系统性研究。

(4)多孔碳陶瓷化技术需加强与其他先进技术的联用,多孔碳陶瓷化技术不能完全解决陶瓷基复合材料中存在的问题,新型的界面构筑^[26,56]、快速加热^[62]、陶瓷前驱体设计^[63-64]等技术对于陶瓷基复合材料的纤维保护及基体成分调节等均具有极大的促进作用,应加快相关技术的探索。

参考文献:

- [1] 张俊敏,蔡飞燕,靳喜海,等.连续纤维增强陶瓷基复合材料研究与应用进展.陶瓷学报,2023,44(2):195.
- [2] 赵日达.纳米多孔碳均匀陶瓷化制备超高温陶瓷基复合材料及其性能研究.沈阳:中国科学技术大学博士学位论文,2022.
- [3] JIANG Y, HU C L, LIANG B, et al. Cyclic ablation resistance at 2300 °C of (Hf_{0.4}Zr_{0.4}Ta_{0.2})B₂-SiC-Si coating for C/SiC composites prepared by SiC-assisted reactive infiltration of silicon. *Surface & Coatings Technology*, 2022, 451: 129072.
- [4] TANG P J, HU C L, PANG S Y, et al. Self-densification behavior, interfacial bonding and cyclic ablation resistance of HfSi₂-ZrSi₂ modified SiC/ZrB₂-SiC/SiC coating for C_f/SiC composite. *Corrosion Science*, 2023, 219: 111223.
- [5] TANG P J, HU C L, PANG S Y, et al. Interfacial modification and cyclic ablation behaviors of a SiC/ZrB₂-SiC/SiC triple-layer coating for C/SiC composites at above 2000 °C. *Corrosion Science*, 2020, 169: 108604.
- [6] OUYANG Q, WANG Y F, XU J, et al. Research progress of SiC fiber reinforced SiC composites for nuclear application. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, 37(8): 821.
- [7] CHEN Q, BAI S X, YE Y. Highly thermal conductive silicon carbide ceramics matrix composites for thermal management: a review. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, 38(6): 634.
- [8] ZHANG B Y, WANG L, WANG X M, et al. Effect of precursors on impregnation behaviors of C/SiC composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(9): 1017.
- [9] SHEN X Y, MA Q, XUE Y D, et al. Effects of multilayered interfaces on mechanical damage of SiCf/SiC composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, 38(8): 917.
- [10] JI S Y, LIANG B, YANG B, et al. Long-term oxidation behaviors and strength retention properties of self-healing SiC_f/SiC-SiBCN composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(5): 1843.
- [11] YAO J J, PANG S Y, HU C L, et al. Mechanical, oxidation and ablation properties of C/(C-SiC)_{CVI}-(ZrC-SiC)_{PIP} composites. *Corrosion Science*, 2020, 162: 108200.
- [12] JU Y C, LIU X Y, WANG Q, et al. Ablation behavior of ultra-high temperature composite ceramic matrix composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, 37(1): 86.
- [13] LIU Y F, FENG X, WANG J M, et al. Preparation and properties of high-performance needled C/C composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(10): 1105.
- [14] PANG S Y, WANG P Y, HU C L, et al. Carbon fiber preform's structure on mechanical property of C/C composites and bolts. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, 34(12): 1272.
- [15] PAN B C, REN P H, ZHOU T J, et al. Microstructure and property of thermal insulation coating on the carbon fiber reinforced epoxy resin composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(8): 947.
- [16] 宋若康,张梦珊,戴珍,等.烧蚀型防热/吸波多功能一体化复合材料的制备及性能.复合材料学报,2023,41(1):252.
- [17] SCITI D, ZOLI L, REIMER T, et al. A systematic approach for horizontal and vertical scale up of sintered ultra-high temperature ceramic matrix composites for aerospace-advances and perspectives. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 234: 109709.
- [18] ZHAO R D, PANG S Y, LIANG B, et al. Comparative ablation behaviors of C/SiC-ZrC and C/SiC-HfC composites prepared by ceramization of carbon aerogel preforms. *Corrosion Science*, 2023, 225: 111623.
- [19] 孙倩,张会丰,黄传兵,等.碳纤维增强超高温陶瓷基复合材料的多相反应制备与抗烧蚀性能.过程工程学报,2023,23(2):10.
- [20] 姜毅,李国栋,于士杰,等.浆料注射法制备 C_f/SiC-ZrC 复合材料的力学和抗氧化性能.粉末冶金材料科学与工程,2022,27(2):151.
- [21] YAO J J, LIANG B, HU C L, et al. Pitch resin addition induced evolution of composition, microstructure and mechanical property of C/C-SiC-ZrC composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(14): 6412.
- [22] ZHANG S, FU Q Q, ZHANG P, et al. Influence of high temperature treatment of C/C porous preform on friction and wear behavior of C/C-SiC composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, 38(5): 561.
- [23] WANG Y X, TAN S H, JIANG D L. Research and development of reaction sintered silicon carbide. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, 19(3): 456.
- [24] MESSNER R P, CHIANG Y M. Liquid-phase reaction-bonding of silicon carbide using alloyed silicon-molybdenum melts. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73(5): 1193.
- [25] CHIANG Y M, MESSNER R P, TERWILLIGER C D, et al. Reaction-formed silicon carbide. *Materials Science and Engineering: A*, 1991, 144(1/2): 63.
- [26] SINGH M, DICKERSON R M. Microstructure and mechanical properties of reaction-formed silicon carbide (RFSC) ceramics. *Materials Science and Engineering: A*, 1994, 187(2): 183.
- [27] XU S J, QIAO G J, LI D C, et al. Reaction forming of silicon carbide ceramic using phenolic resin derived porous carbon preform. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29(11): 2395.
- [28] SINGH M, DICKERSON R M. Characterization of SiC fiber (SCS-6) reinforced-reaction formed silicon carbide matrix composites. *Journal of Materials Research*, 1996, 11(3): 746.
- [29] SINGH M, DICKERSON R M, OLMSTEAD F A, et al. SiC (SCS-6) fiber reinforced-reaction formed SiC matrix composites: microstructure and interfacial properties. *Journal of Materials Research*, 1997, 12(3): 706.
- [30] MAINZER B, RÖDER K, WÖCKEL L, et al. Development of wound SiC_{BNx}/SiC with near stoichiometric SiC matrix via LSI process. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(7): 1571.
- [31] ZHONG Q, ZHANG X Y, DONG S M, et al. Reactive melt infiltrated C_f/SiC composites with robust matrix derived from novel engineered pyrolytic carbon structure. *Ceramics International*, 2017, 43(7): 5832.
- [32] 董绍明,钟强,张翔宇,等.一种高致密的碳化硅陶瓷基复合材料及其制备方法:CN106588060A.2017-04-26.

- [33] ZHANG J M, CHEN XW, LIAO C J, *et al.* Optimizing microstructure and properties of SiC_f/SiC composites prepared by reactive melt infiltration. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(10)**: 1103.
- [34] GUO G D, YE F, CHENG L F, *et al.* A novel porous carbon synthesized to serve in the preparation of highly dense and high-strength SiC/SiC by reactive melt infiltration. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2024, **176**: 107839.
- [35] LIU Z D, WANG Y L, XIONG X, *et al.* Structural optimization and air-plasma ablation behaviors of C/C-SiC-(Zr₁Hf_{1-x})C composites prepared by reactive melt infiltration method. *Corrosion Science*, 2023, **222**: 111408.
- [36] 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: CN108794040A. 2018-11-13.
- [37] 杨良伟, 王鹏, 宋环君, 等. 一种碳/碳化硅-碳化锆陶瓷基复合材料的制备方法: CN112321315A. 2021-02-05.
- [38] 汤素芳, 赵日达, 庞生洋, 等. 一种多孔碳均匀陶瓷化制备碳化硅基复合材料的方法: CN115557800A. 2023-01-03.
- [39] ZHAO R D, PANG S Y, HU C L, *et al.* Fabrication of C/SiC composites by siliconizing carbon fiber reinforced nanoporous carbon matrix preforms and their properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43(2)**: 273.
- [40] WU Y, ZHAO R D, LIANG B, *et al.* Construction of C/SiC-Cu₃Si-Cu interpenetrating composites for long-duration thermal protection at 2500 °C by cooperative active-passive cooling. *Composites Part B: Engineering*, 2023, **266**: 111015.
- [41] SINGH M, DICKERSON R M. Reactive melt infiltration of silicon-molybdenum alloys into microporous carbon preforms. *Materials Science and Engineering: A*, 1995, **194(2)**: 193.
- [42] SINGH M. Joining of sintered silicon carbide ceramics for high-temperature applications. *Journal of Materials Science Letters*, 1998, **17(6)**: 459.
- [43] WANG Y X, TAN S H, JIANG D L. The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction-formed SiC. *Carbon*, 2004, **42(8/9)**: 1833.
- [44] WANG Y X, TAN S H, JIANG D L. The fabrication of reaction-formed silicon carbide with controlled microstructure by infiltrating a pure carbon preform with molten Si. *Ceramics International*, 2004, **30(3)**: 435.
- [45] XU S J, QIAO G J, WANG H J, *et al.* Preparation of mesoporous carbon by phenol resin polymerization-dependent phase separation and pyrolysis. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23(5)**: 971.
- [46] 徐顺建, 乔冠军. 复杂形状 SiC 陶瓷的模板法成型研究进展. 材料导报, 2009, **23(21)**: 59.
- [47] XU S J, QIAO G J, WANG H J, *et al.* Microstructure evolution and reaction mechanism of microporous carbon derived SiC ceramic. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24(2)**: 291.
- [48] 袁志勇. 树脂碳源反应烧结碳化硅陶瓷凝胶注射成型机理研究. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2014.
- [49] 吴西士. C_f/SiC 复合材料陶瓷连接层的设计、制备与连接性能研究. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文, 2019.
- [50] WU X S, ZHU Y Z, HUANG Q, *et al.* Effect of pore structure of organic resin-based porous carbon on joining properties of C_f/SiC composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(12)**: 1275.
- [51] ZHANG K Y, ZHAO R D, YANG Y Q, *et al.* Capillary infiltration of liquid silicon in carbon nanotubes: a molecular dynamics simulation. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, **144**: 219.
- [52] ZHAO R D, HU C L, WANG Y H, *et al.* Construction of sandwich-structured C/C-SiC and C/C-SiC-ZrC composites with good mechanical and anti-ablation properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42(4)**: 1219.
- [53] WANG D K, DONG S M, ZHOU H J, *et al.* Fabrication and microstructure of 3D C_f/ZrC-SiC composites: through RMI method with ZrO₂ powders as pore-making agent. *Ceramics International*, 2016, **42(6)**: 6720.
- [54] NI D W, WANG J X, DONG S M, *et al.* Fabrication and properties of C_f/ZrC-SiC-based composites by an improved reactive melt infiltration. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101(8)**: 3253.
- [55] 陈小武, 董绍明, 倪德伟, 等. 碳纤维增强超高温陶瓷基复合材料研究进展. 中国材料进展, 2019, **38(9)**: 842.
- [56] CHEN X W, NI D W, KAN Y M, *et al.* Reaction mechanism and microstructure development of ZrSi₂ melt-infiltrated C_f/SiC-ZrC-ZrB₂ composites: the influence of preform pore structures. *Journal of Materiomics*, 2018, **4(3)**: 266.
- [57] MAGNANT J, MAILLÉ L, PAILLER R, *et al.* Carbon fiber/reaction-bonded carbide matrix for composite materials—manufacture and characterization. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, **32(16)**: 4497.
- [58] 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. *Ceramics International*, 2020, **46(11)**: 18976.
- [59] 史扬帆, 潘勇, 高扬, 等. 超高温陶瓷及其复合材料的稀土改性研究进展. 硅酸盐通报, 2023, **42(2)**: 682.
- [60] GUO W J, HU J, FANG W, *et al.* A novel strategy for rapid fabrication of continuous carbon fiber reinforced (TiZrHfNbTa)C high-entropy ceramic composites: high-entropy alloy *in-situ* reactive melt infiltration. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43(6)**: 2295.
- [61] HE H R, TANG J G, GUO W J, *et al.* Microstructures and formation mechanism of continuous carbon fiber-reinforced (TiZrHfNbTa)C high-entropy ceramic composites fabricated via high-entropy alloy reactive melt infiltration. *Ceramics International*, 2023, **49(22)**: 36997.
- [62] GUO W J, BAI S X, YE Y C. Controllable fabrication and mechanical properties of C/C-SiC composites based on an electromagnetic induction heating reactive melt infiltration. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(4)**: 2347.
- [63] ZOU X G, NI D, CHEN B W, *et al.* Fabrication and properties of C_f/Ta₄HfC₅-SiC composite via precursor infiltration and pyrolysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, **104(12)**: 6601.
- [64] CAI F Y, NI D W, BAO W C, *et al.* Ablation behavior and mechanisms of C_f/(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}) C-SiC high-entropy ceramic matrix composites. *Composites Part B: Engineering*, 2022, **243**: 110177.