

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2023.02.001

连续纤维增强陶瓷基复合材料研究与应用进展

张俊敏^{1,2,3}, 蔡飞燕^{1,2}, 靳喜海^{1,2}, 陈小武^{1,2}, 阚艳梅^{1,2}, 董绍明^{1,2}

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050;

2. 中国科学院上海硅酸盐研究所 结构陶瓷及复合材料工程研究中心, 上海 200050;

3. 上海科技大学 物理科学与技术学院, 上海 200031)

摘要: 连续纤维增强陶瓷基复合材料作为新型轻质结构材料受到各国高度关注。该材料在保持陶瓷材料的耐高温、抗腐蚀等优点的同时, 克服了陶瓷材料的脆性, 具有高的应用可靠性, 成为目前最具潜力的高温热结构材料之一。近 40 多年, 欧美等发达国家对陶瓷基复合材料开展了广泛的研究, 已在航空航天、新能源等领域实现了工程应用或工程验证。针对不同服役环境, 综述了不同类型陶瓷基复合材料研究及应用进展, 并结合本团队的研究工作对陶瓷基复合材料的研究趋势进行了总结和展望, 旨在为进一步推动陶瓷基复合材料的研究和发展提供参考。

关键词: 陶瓷基复合材料; C_f/SiC ; SiC_f/SiC ; 超高温; 氧化烧蚀

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2023)02-0195-13

Progress in Research and Application of Continuous Fiber Reinforced Ceramic Matrix Composites

ZHANG Junmin^{1,2,3}, CAI Feiyan^{1,2}, JIN Xihai^{1,2}, CHEN Xiaowu^{1,2},
KAN Yanmei^{1,2}, DONG Shaoming^{1,2}

(1. State Key Laboratory of High-Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Structural Ceramics and Composites Engineering Research Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 3. School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 200031, China)

Abstract: Continuous fiber reinforced ceramic matrix composites (cited as ceramic matrix composites), as a new type of lightweight structural materials, are highly concerned in many countries. While having the advantages of high temperature stability, corrosion resistance and so on, the materials overcome the shortcoming of high brittleness, thus exhibiting high application reliability. They have been among the most potential high-temperature thermal structural materials at present. In the past forty years, ceramic matrix composites have been extensively studied in developed countries such as European and American, with wide applications in aerospace, new energy and other fields. In view of different service environments, the progress in research and application of different ceramic matrix composites is reviewed. The research trend is summarized, while the research work of our team is combined, aiming to provide references for further promoting the research and development of ceramic matrix composites.

Key words: ceramic matrix composites; C_f/SiC ; SiC_f/SiC ; ultrahigh temperature; oxidation and ablation

收稿日期: 2022-07-14。

修订日期: 2023-01-06。

基金项目: 国家自然科学基金(51872310, 52172111)。

通信联系人: 董绍明(1962-), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2022-07-14.

Revised date: 2023-01-06.

Correspondent author: DONG Shaoming (1962-), Male, Ph.D.,
Researcher.

E-mail: smdong@mail.sic.ac.cn

0 引言

连续纤维增强陶瓷基复合材料(以下简称陶瓷基复合材料)发明于 20 世纪 70 年代,一经出现即被认为是一种优良的高温结构材料,但受限于当时制备工艺和设备,其优势并未得以充分发挥。直至 20 世纪 80 年代,化学气相沉积/渗透工艺的开发,为陶瓷基复合材料的制备和走向规模化奠定了基础。历经近 40 年的发展,陶瓷基复合材料已成为战略性尖端材料,在航空航天、交通运输、新能源等领域实现了工程应用或工程验证,是最重要的高温热结构材料之一。国外机构,如法国的斯奈克玛(Snecma)、法国 SEP、德国宇航中心(DLR)、德国西格里(SGL)、美国通用电气(GE)、美国国家宇航局(NASA)等,已具备了陶瓷基复合材料及构件的批量生产能力,形成了一定的产业规模。

陶瓷基复合材料主要由纤维增强体、陶瓷基体和界面三部分组成。其中,纤维增强体作为材料的骨架,主要承受载荷,在基体开裂过程中,保持材料的完整性,提高材料抵抗破坏的能力;基体主要成分为陶瓷,主要起到传递载荷、隔离纤维、保护纤维和调节性能的作用。此类材料的特点在于:一是将小直径的碳纤维或陶瓷纤维(直径 $\sim 10\ \mu\text{m}$)作为增强体植入到陶瓷基体中,二者之间通过引入界面相来降低纤维与基体的结合强度。“弱”的界面相与多孔或者预制微裂纹的基体相结合,大幅提升材料的断裂应变。在应力作用下,当材料的形变超过比例极限时,脆性陶瓷基体内的微裂纹增殖并形成裂纹开始扩展,这些裂纹在界面相处发生偏转;之后,纤维部分或者全部脱黏,此过程中伴随着能量耗散,使材料表现

出非脆性断裂特征,是一类新型的准塑性陶瓷材料。二是陶瓷基复合材料中纤维、基体和界面三者共同作用使其内部呈复杂的多层次结构。通过不同的尺度上组合,可以赋予材料多级结构特征,增强材料的可设计性。

按照基体类型,陶瓷基复合材料主要有碳化硅陶瓷基复合材料(C_f/SiC 、 SiC_f/SiC)、超高温陶瓷基复合材料(C_f/UHTCs),以及氧化物陶瓷基复合材料($9\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{莫来石}$ 等),如表 1 所示,不同基体的陶瓷基复合材料特性不同,适用于不同的服役环境。本文综述不同类型陶瓷基复合材料研究与应用进展。

1 碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料(C_f/SiC)

C_f/SiC 是最早发展起来的陶瓷基复合材料,一直吸引着发达国家投入巨资开展研究。欧美国家侧重于该材料在航空航天领域的应用研究,日本则更注重其在新能源等高技术领域的应用研究。 C_f/SiC 是目前应用最为成熟的陶瓷基复合材料体系,在航空航天领域中主要作为热结构应用,如美国 X-38 空天飞机采用耐热/结构一体化的全 C_f/SiC 组合襟翼,代表着热防护技术的发展方向^[1];法国将 C_f/SiC 尾喷管调节片成功应用于“幻影”2000 战斗机的 M53 发动机和“阵风”战斗机的 M88 发动机^[2];日本试验空间飞机 HOPE-X 采用 C_f/SiC 前部外板、上部和下部面板等作为其第二代热结构^[3-4]。另外,美国、德国等少数国家利用 C_f/SiC 复合材料的优异性能,制备出 C_f/SiC 超轻镜面和反射镜、微波屏蔽镜面等光学结构^[5-6]。进入 20 世纪 90 年代, $\text{C}_f/\text{C-SiC}$ 材料的应用进入制动领域,并快

表 1 陶瓷基复合材料种类及应用环境
Tab. 1 Classification and features of various ceramic matrix composites

Matrix composition	Different composites	Features	Service environment
Silicon carbide ceramic matrix composites	C_f/SiC	High temperature resistance ($< 1800\ ^\circ\text{C}$)	High temperature, oxidation-force-thermal coupling service environment
		Good oxidation resistance	High
	SiC_f/SiC	High temperature resistance ($< 1650\ ^\circ\text{C}$)	temperature-irradiation-oxidation
		Excellent oxidation resistance	long-term extreme service environment
Ultra-high temperature ceramic matrix composites	$\text{C}_f/\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ C_f/ZrC $\text{C}_f/\text{HfB}_2\text{-SiC}$ C_f/HfC	Good neutron irradiation resistance	Ultra-high temperature resistance ($\geq 2000\ ^\circ\text{C}$)
		Ultra-high temperature resistance ($\geq 2000\ ^\circ\text{C}$)	Ultra-high temperature oxidation resistance
		Ultra-high temperature oxidation resistance	Ultra-high temperature oxidation resistance
Oxide ceramic matrix composites	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{mullite}$	Excellent ablation performance	Excellent ablation performance
		High temperature resistance	High temperature, oxidation,
		Never oxidation	long-term service environment

速发展成为一种新型的刹车材料。由于 SiC 基体的引入, C_f/C -SiC 与 C_f/C 刹车材料相比, 具有更好的抗氧化性能和更稳定的摩擦系数。德国斯图加特大学与德国航天研究所等单位^[7]对 C_f/C -SiC 复合材料应用于摩擦领域进行了研究, 制备的 C_f/C -SiC 刹车片已经应用于保时捷轿车^[8]。相比之下, 我国关于 C_f/SiC 复合材料的研究虽然起步较晚, 但在西北工业大学、国防科技大学和中国科学院上海硅酸盐研究所等单位及科研人员的努力下, C_f/SiC 复合材料的研究和应用均取得了长足的进步, 已作为热结构和空间相机支撑结构等应用于飞行器和高分辨率空间遥感卫星。

在研究和应用过程中, C_f/SiC 复合材料的氧化问题受到高度关注。受致密化工艺限制以及碳纤维和基体间热膨胀失配影响, C_f/SiC 复合材料中不可避免地存在孔隙和裂纹等缺陷。在氧化环境中, 这些缺陷为氧气扩散提供通道, 使得材料中的碳相发生氧化反应, 碳纤维增强相逐渐氧化, 最终导致材料失效^[9-12]。 C_f/SiC 复合材料的氧化行为复杂, 科研人员针对其氧化行为和氧化机理开展了深入的研究工作^[13-15]。研究表明, 在空气环境中, 温度对 C_f/SiC 复合材料的氧化行为具有显著的影响。材料在 700 °C ~ 1200 °C 的温度区间氧化最为严重, 原因在于该温度区间碳相氧化速率较快, 而 SiC 氧化速率较慢, 难以形成致密的保护膜, 导致复合材料在较短的时间内失效^[11]。为提高 C_f/SiC 复合材料的抗氧化性能, 法国波尔多大学研究人员提出了自愈合概念^[16-18], 通常可以通过两种途径实现^[19]。一是热膨胀自愈合, 即通过选择合适的纤维与基体, 服役时使基体受压应力愈合裂纹^[20], 但这种愈合方式可选的纤维与基体类型非常有限。二是玻璃相封填愈合。即通过在界面、基体引入自愈合组元, 这些组元在一定温度下与环境介质中的氧化组元(O_2 、 H_2O 等)反应生成玻璃相、封填孔隙和裂纹, 从而起到切断氧扩散通道的作用。作为自愈合组元需具有一定的高温稳定性, 且与环境中的氧化介质反应速度快, 生成的玻璃封填相具有适当的流动性和一定的体积膨胀。

中国科学院上海硅酸盐研究所的科研人员针对 C_f/SiC 复合材料中低温抗氧化性能差的缺点, 采用含硼前驱体(PBN)向基体中引入含硼相, 制备了具有自愈合功能的 C_f/SiC -BN 复合材料, 并分析硼改性后的 C_f/SiC 复合材料力学性能和抗氧化性能。图 1 总结了不同处理温度制备的采用不同界面相的 C_f/SiC -BN 复合材料力学性能。从图中可以看出, 界面相和处理温度对 C_f/SiC -BN 复合材料性能影响较大。对于 $C_{f(PyC)}/SiC$ -BN 复合材

料, 随着热处理温度的升高, 材料力学性能降低。当热处理温度为 1400 °C 时, 材料的弯曲强度为 270 MPa, 而热处理温度升高到 1600 °C 时, 弯曲强度仅为 105 MPa; 而对于 $C_{f(PyC/SiC)}/SiC$ -BN 复合材料, 热处理温度对材料力学性能影响不大, 经过 1600 °C 热处理后, 材料的力学性能仍能保持在 252 MPa。不同界面相导致材料力学性能差异与制备和处理过程中界面相与基体之间的化学反应相关, SiC 能够很好地阻隔化学反应, 保持界面的完整性。图 2 所示为 $C_{f(PyC/SiC)}/SiC$ -BN 复合材料失重率与氧化时间的关系。在 700 °C 时材料氧化失重随时间呈线性变化, 而在 900 °C 氧化失重随时间呈抛物线变化。说明 700 °C 下氧化过程受碳相氧化反应控制; 而在 900 °C 时, 微裂纹逐渐愈合, 氧化过程受氧气扩散控制。在 700 °C 时, 虽然 BN 已经开始氧化, 但是氧化速率非常慢^[21], 尚不能及时密封孔道, 因此, 氧化实验中

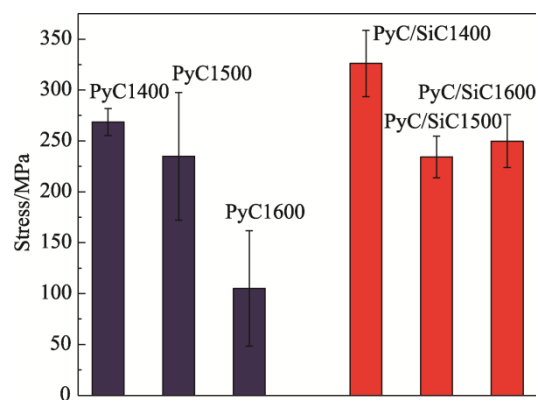


图 1 不同热处理温度的 C_f/SiC -BN 复合材料的三点弯强度
Fig. 1 Bending strength of C_f/SiC -BN composites heat treated at different temperatures

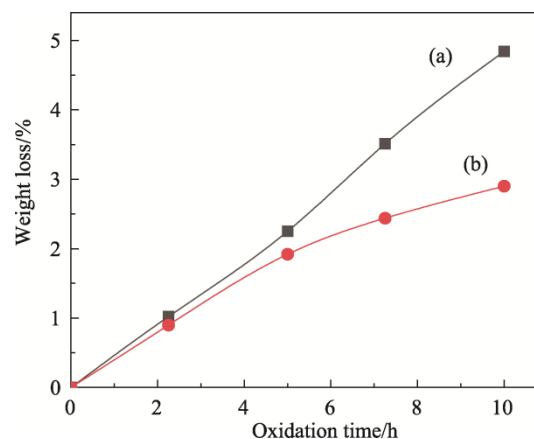


图 2 $C_{f(PyC/SiC)}/SiC$ -BN 复合材料氧化重量变化曲线:
(a) 700 °C; (b) 900 °C

Fig. 2 Weight change curves of $C_{f(PyC/SiC)}/SiC$ -BN composites: (a) 700 °C and (b) 900 °C

碳相持续不断的消耗,失重曲线表现为连续增加。当氧化温度为 900 °C 时,硼化物的氧化速率加快,生成的玻璃相能够及时愈合裂纹,所以,随着氧化时间的增加,复合材料的失重率增加幅度逐渐趋向于平缓,氧化 10 h 后,失重率仅为 2.96%。

由于采用 PBN 转化生成的 BN 相为层状结构导致基体结合力较低,基体承载能力较弱,材料断裂过程中通常表现为大量的长纤维拔出,影响材料的强度。为增强基体颗粒间的结合力,可以进一步引入活性添加剂,利用其与基体成分的反应提高基体结合力。通过在 C_f/SiC -BN 复合材料中进一步引入 Si_3N_4 进行改性的研究发现,基体中形成了多层结构。该结构的形成增强了纤维束内的基体结合强度,材料的弯曲强度提高约 20%,达到 315 MPa;同时延长了氧气扩散路径,改善了材料的抗氧化性能。

2 碳化硅纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料(SiC_f/SiC)

碳化硅纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料(SiC_f/SiC)是将 SiC 纤维增强体引入至 SiC 陶瓷基体中形成的复合材料。与 C_f/SiC 复合材料相比, SiC_f/SiC 具有更好的抗氧化性能,被国际公认为是下一代航空发动机热端部件材料。与常规镍基高温合金相比, SiC_f/SiC 复合材料用作发动机热端部件具有显著的减重提效的优势,其密度仅为镍基高温合金的 1/3,可有效降低结构重量,同时 SiC_f/SiC 可以承受更高的服役温度,提高涡轮效率,从而增加航空发动机推力^[22-24],目前已成为各国竞相研究的热点^[25-26]。发达国家特别注重商业化 SiC_f/SiC 材料的研发,如法国斯奈克玛(Snecma)公司先后开发了 CERASEP A300 系列、CERASEPR A410、CERASEPR A415 等多个牌号的 SiC/SiC 材料。在 SiC_f/SiC 工程部件研制方面,法国 Snecma 公司、美国 NASA 和 GE 公司起步最早,技术成熟度及应用水平较高,率先实现了 SiC_f/SiC 材料在军用航空发动机中的应用突破。如法国 Snecma 公司的 SiC_f/SiC 喷管调节片成功应用于“战风”M88-2 发动机,同时还开发了 CERASEP 系列的 SiC/SiC 燃烧室火焰筒。美国针对 SiC_f/SiC 燃烧室内衬和涡轮静子叶片等典型构件开展了大量的考核试验, SiC_f/SiC 喷管调节片、密封片已实现产业化,并应用于 F110 等多种型号的军用发动机中。2015 年,GE 公司宣布 SiC_f/SiC

低压涡轮转子叶片在 F414 发动机上成功通过了 500 个工作循环的耐久性验证试验,开创了 SiC_f/SiC 应用于高温高载转子部件的先河^[27-29]。近年来, SiC_f/SiC 也逐步拓展应用于商用航空发动机热端部件,美国 GE 公司走在了世界的前列,其采用陶瓷基复合材料热端部件的新一代航空发动机,与当前最先进航空发动机相比,燃油消耗可进一步降低 25%,推力提升 10%。

SiC_f/SiC 复合材料的作为航空发动机热端结构材料服役环境十分复杂,通常处于高温—应力—水氧等多场耦合作用下。虽然材料承受的应力往往低于其承受极限,但是一些应力集中部位容易成为裂纹萌生点。尽管纤维增强体可有效改善复合材料的断裂韧性,但是纤维束内外的微区基体仍为脆性陶瓷相,在应力作用下裂纹容易萌生扩展。这些裂纹以及材料制备过程中产生的孔洞都会为氧化介质侵入材料内部提供通道,导致界面与纤维被氧化。层状结构的 BN 界面可以有效偏转裂纹,提升复合材料的强韧化^[30],BN 界面的氧化产物 B_2O_3 与 SiC 纤维的氧化产物 SiO_2 会进一步反应形成硼硅酸盐玻璃,纤维与基体之间出现强黏结,在应力氧化过程中导致纤维应力集中,从而导致材料的氧化脆化^[31-32]。水氧介质的存在会进一步加速 SiC_f/SiC 复合材料性能的衰退^[33-35]。Opila 等^[36]的研究表明,在水蒸气环境下, SiC 的氧化速率比在氧气环境下高一个数量级,同时加速 BN 界面和 SiC 纤维的氧化,且 B_2O_3 和 SiO_2 会发生显著的挥发,导致材料内部产生更多的孔隙,这些孔隙会进一步加速水氧介质的侵入。Presby 等^[25]研究发现, SiC_f/SiC 在水氧环境下氧化区域更大,氧化脆化现象更明显。自愈合玻璃相易受水蒸气侵蚀并挥发,对复合材料的保护能力会显著下降,进而降低材料的使用寿命^[37-38]。

综上所述,如何抑制服役环境下水氧介质对 SiC_f/SiC 复合材料的氧化侵蚀是提升材料使用寿命的关键。目前主要采用环境障碍涂层(EBCs)来抑制水氧对 SiC_f/SiC 的侵蚀作用,但改善复合材料本身在高温应力水氧环境下的服役稳定性是未来 SiC_f/SiC 复合材料的重要发展方向。

中国科学院上海硅酸盐研究所针对长时间服役 SiC_f/SiC 复合材料开展了大量的研究工作。主要包括材料制备技术、结构调控以及基体改性三方面。在材料制备技术方面,针对反应熔渗(RMI)基体存在大尺寸残余硅和碳的问题,开展了高致密反应烧结 SiC_f/SiC 的研究。研究表明,在反应

熔渗过程中, 熔体渗入和基体形成与熔渗预制体孔隙结构密切相关, 预制体的孔结构直接决定了熔体的渗透动力学。通过调控反应熔渗预制体的孔隙结构, 获得碳颗粒尺寸小且预制体孔隙结构均匀的预制体^[39], 促进熔体硅的渗入过程, 有效提升 SiC_f/SiC 材料的致密程度。科研人员基于国产二代碳化硅纤维(KD-II), 采用浆料浸渍结合反应熔渗工艺制备出高致密的 SiC_f/SiC 复合材料, 体密度为 $2.83 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 显气孔率仅为 1.6%, 弯曲强度为 $(521 \pm 89) \text{ MPa}$, SiC_f/SiC 呈现出典型的非脆性断裂特征^[40]。 SiC_f/SiC 基体中游离硅尺寸为纳米级。致密的基体结构阻碍氧化介质进入材料内部, 有效提高了 SiC_f/SiC 的抗氧化能力。 SiC_f/SiC 在高温空气环境下具有优异的热稳定性(如图 3), 在 1200°C 空气气氛中经过 1000 h 的氧化, SiC_f/SiC 仍表现出明显的非脆性断裂特征, 弯曲强度保留率约为 70%, 断裂应变保持 0.59%。制备的 SiC_f/SiC 复合材料综合性能优异。

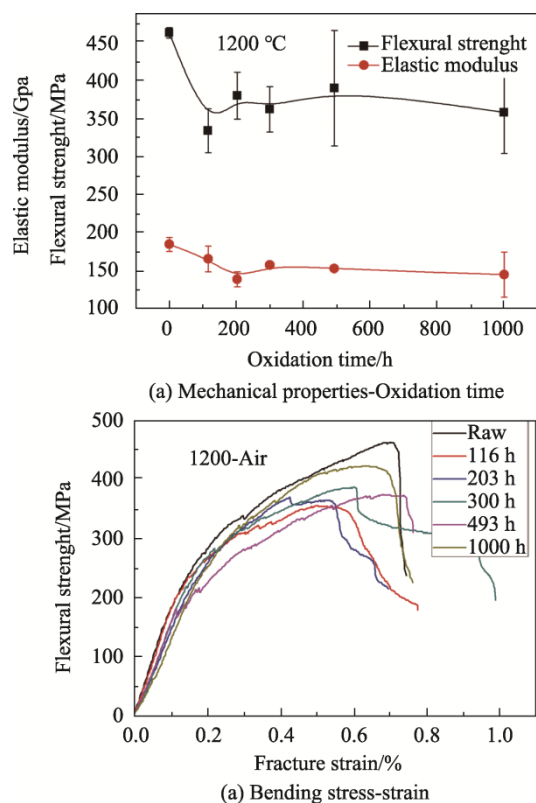


图 3 RMI 制备 SiC_f/SiC 1200°C 静态氧化稳定性^[40]
Fig. 3 Static oxidation stability of RMI- SiC_f/SiC at 1200°C ^[40]

在结构调控方面, 针对基体抗开裂能力弱的问题, Zhu 等^[41]利用原位引入低维纳米结构对基体进行修饰, 实现微区基体强韧化。采用简化的高能球磨—退火法在 SiC 纤维布表面原位生长氮

化硼纳米管(BNNTs), 通过调控制备过程中的反应动力学以及反应热力学, 实现了 BNNTs 的可控生长, 构建出 BNNTs/ SiC_f 多级增强体^[41]。BNNTs 的引入有效提高了材料的初始损伤阈值, 延迟其早期损伤过程, 材料初始损伤应力阈值提高 114.3%。对 BNNTs 进行界面修饰可进一步提高材料初始损伤应力阈值^[42]。研究发现 BNNTs 的延迟作用与 BNNTs/基体结合强度有关^[42-44]。当 BNNTs 表面未沉 BN 界面相时, 由于 BNNTs 串珠式管壁与基体的机械互锁作用以及界面径向热应力导致 BNNTs 与基体结合较强, BNNTs 主要表现在对基体裂纹的阻断作用, BNNTs 对材料早期损伤过程的延迟作用不佳。而当 BNNTs 表面沉积 BN 界面相后, BNNTs 串珠管壁形貌消失, 且界面径向热应力得以缓解, BNNTs/基体的结合明显减弱, BNNTs 可以激发出纳米管拔出、裂纹偏转等增韧机制, 从而释放基体裂纹尖端应力, 消耗裂纹扩展所需能量, 延缓微裂纹的扩展以及汇集, 因此可以更加有效地延迟材料的早期损伤过程。BNNTs 的引入不仅有效提高了微区基体的抗开裂能力, 而且 BNNTs 氧化形成的 B_2O_3 玻璃相可以填充裂纹孔道, 起到自愈合的作用, 有望提升材料在高温应力氧化环境下的使用寿命。

在基体改性方面, Shan 等^[45]针对自愈合玻璃相在高温水氧环境下易挥发的缺点, 通过添加 Al_2O_3 对 $\text{SiC}_f/\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}$ 复合材料基体进行改性, 提升自愈合相在高温水氧环境的稳定性, 发现 Al_2O_3 的引入可提升材料在中高温($1100^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$)下的耐水氧侵蚀性能。与未改性的 $\text{SiC}_f/\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}$ 相比, 经 Al_2O_3 改性后材料表面氧化层更薄且更为光滑致密, 纤维氧化程度更轻(如图 4)。添加 Al_2O_3 有效提升了复合材料氧化后的强度保留率, 经 1200°C 下氧化 200 h 后强度保留率提升 15.50%。此外, Al_2O_3 的引入有效改善了复合材料氧化后的表面抗开裂性能, 材料表面更加光滑致密。借助声发射表征技术研究发现, 经 1100°C 氧化 200 h 后改性复合材料氧化层初始损伤应力阈值从 0 MPa 提升至 $(147.35 \pm 17.85) \text{ MPa}$, 基体初始损伤应力阈值保留率提升 $(15.14 \pm 6.01)\%$ 。研究认为, 在高温水氧过程中, Al_2O_3 可以得到玻璃相中的游离氧使 $[\text{AlO}_6]$ 转变为 $[\text{AlO}_4]$, 以此作为网络中间体修复硼硅酸盐玻璃的网络结构, 提高自愈合相在水氧环境下的稳定性。此外, 铝硅酸盐受水氧侵蚀时, 会发生 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 之间桥氧质子化以及 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 之间桥氧断裂过程, $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 仍可以保持连接, 从而提高玻璃相的黏度,

减缓水氧介质对材料内部的侵蚀^[46-47]。同时,该研究还考察了预制裂纹对材料性能的影响。发现样品经 1200 °C 水氧环境处理 5 h 后,未添加 Al_2O_3 的材料纤维处的预制微裂纹几乎未愈合,而 Al_2O_3 改性的材料内部基体以及纤维处微裂纹基本完全愈合。在力学性能上, Al_2O_3 的引入可使预制裂纹的改性复合材料在 1200 °C 下水氧 50 h 的拉伸强度保留率提升 18.83%,而且材料的损伤发展阈值提升至未改性材料的两倍以上^[48]。这是由于 Al_2O_3 的引入不仅阻碍了 SiO_2 结晶,而且还抑制了自愈相的挥发,使得自愈玻璃相可以有效愈合材料内部的微裂纹,抑制水氧介质通过裂纹进一步侵蚀界面及纤维(如图 5)。 Al_2O_3 的引入有效改善了自愈相在水氧环境下易挥发的问题,从而显著提升了 $\text{SiC}_f/\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}$ 复合材料耐水氧侵蚀性能,对提升复合材料在高温水氧环境下的服役寿命具有重要的意义。

3 超高温陶瓷基复合材料

随着飞行器技术的不断发展,固体火箭发动机、火箭燃烧室以及高超声速飞行器等对热结构、热防护材料提出了更高的要求^[50-51]。因此,研发具有良好抗热震性、抗氧化、耐烧蚀的超高温陶瓷基复合材料成为陶瓷基复合材料发展的重要方向。21 世纪初,国际上首次报道将超高温陶瓷的性能与陶瓷基复合材料的设计理念相结合,制备耐温程度更高的超高温陶瓷基复合材料,这也成为继碳化硅陶瓷基复合材料后高温结构材料领域

的另一个研究热点,受到世界各国的广泛关注。近十多年来,世界各国的科研人员,包括来自欧洲、美国、中国、日本、韩国和印度的研究小组,均对超高温陶瓷基复合材料开展了广泛研究。我国对连续纤维增强超高温陶瓷基复合材料的研究报道最早在 2007 年~2008 年,在世界上属于开展该材料研究最早的几个国家之一。

关于超高温陶瓷基复合材料的研究主要集中在材料的制备工艺、组元设计与优化以及抗氧化烧蚀机理研究方面。经过科研人员 10 余年的努力,陶瓷基复合材料传统制备技术,化学气相渗透/沉积(CVI/CVD)、前驱体浸渍—裂解(PIP)、浆料浸渍(SI)、反应熔渗(RMI)等,均在超高温陶瓷基复合材料中获得应用,此外还发展起溶胶—凝胶(sol-gel)和复合工艺等类型^[52-55]。其中,CVI/CVD 方法制备的复合材料基体纯度高、组成和微结构可控,具有优异的力学和抗烧蚀性能,但其沉积速率慢、周期长、成本高,并且对于超高温陶瓷基体中的 Zr、Hf、Ta 等大分子渗透深度有限。PIP 方法可以同时引入多种超高温陶瓷组元,浸渍深度大、工艺简单,制备温度较低(≤ 1600 °C),可以满足大型复杂形状部件制备需求,但在裂解过程中不可避免地在基体内产生大量裂纹和孔洞,多次重复浸渍—裂解过程也将对纤维造成一定程度的损伤。SI 法可以根据材料设计需求快速引入不同组成和含量的超高温陶瓷组分,且成本低、操作简单,但引入的超高温陶瓷颗粒易期的

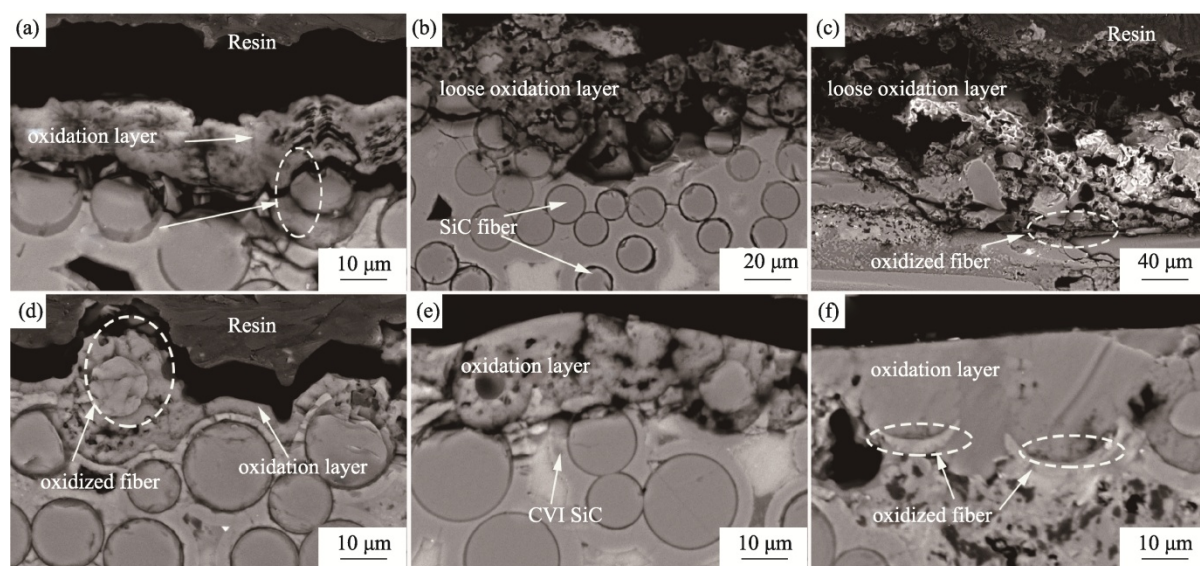


图 4 1200 °C 水氧侵蚀下不同复合材料截面形貌^[45]

Fig. 4 Cross-sectional morphology of different composites oxidized under water-oxygen environment at 1200 °C^[45]

致密化。RMI 法可以同时引入多种较低熔点的金属或化合物与基体中的 C 或 B 反应, 生成相应的超高温陶瓷基体。该方法成本低、周期短、致密速度快, 同样适合复杂形状部件的制备, 但在制备过程中高温熔体可能与纤维/界面发生反应造成损伤, 从而严重影响材料力学性能, 且残余未反应的低熔点金属也会影响材料的高温性能。当前很多研究工作针对各种制备方法的不足之处进行了优化。如在 RMI 中采用硅基化合物(如 ZrSi_2)

或合金代替纯金属, 降低熔渗温度, 减少熔体与纤维的副反应^[56-57]; 在 PIP 研究中提高前驱体陶瓷产率以达到减少浸渍次数的效果等^[58-59]。为克服单一制备方法的不足, 人们发展了多方法联用的复合工艺, 如 PIP-RMI^[60]、CVI-PIP^[61]、SI-RMI^[62]等。美国 Ultramet 公司在 RMI 超高温陶瓷基复合材料技术上处于国际领先地位, 先后采用 RMI 工艺成功制备了高性能 $\text{C}_f/\text{Zr}(\text{Hf})\text{C}$ 、 $\text{C}_f/\text{Zr}(\text{Hf})\text{-SiC}$ 等超高温陶瓷基复合材料及部件。其研制的超高温陶瓷

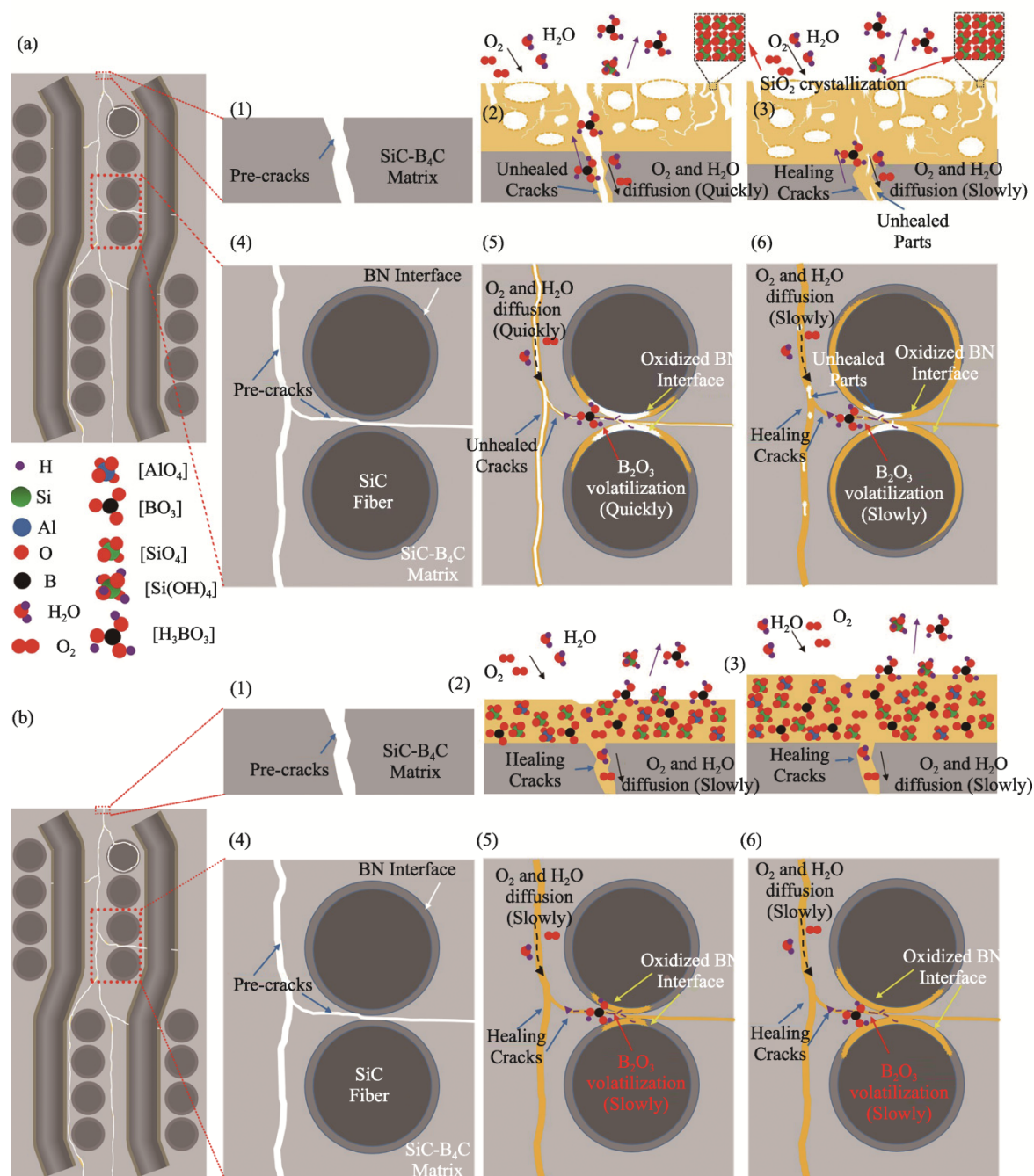


图 5 Al_2O_3 改性 $\text{SiC}_f/\text{SiC-B}_4\text{C}$ 自愈合机理^[49]

Fig. 5 Self-healing mechanism of $\text{SiC}_f/\text{SiC-B}_4\text{C}$ modified with Al_2O_3 ^[49]

基复合材料燃烧室经多次热试车考核(试车温度高达 2399 °C), 燃烧室内壁仍保持完好, 无明显冲刷痕迹, 表现出优异的抗氧化耐烧蚀性能, 也显示了反应熔渗方法在超高温陶瓷基复合材料制备领域的优越性。

超高温陶瓷基复合材料的性能优化可通过对其组元的构成、含量以及结构进行合理的设计来实现。将一定含量 SiC 引入 $C_f/UHTCs$ 超高温陶瓷基体中, 能够显著提升材料的力学性能和抗烧蚀性能。Yan 等^[63]研究了不同 SiC/ZrC 比对 $C_f/ZrC-SiC$ 复合材料的性能影响, 研究表明, 随着 SiC/ZrC 比值增大, 材料的力学性能增强。当 SiC/ZrC 比为 24.1 : 11.9 时, 材料的抗弯强度达到 431.6 MPa。目前, Hf/Zr/TaC 是固体火箭发动机、冲压发动机严酷热机械、化学环境下已知较好的抗机械侵蚀、烧蚀性能优异的基体材料; Hf/Zr/TaC-SiC 和 Hf/ZrB₂-SiC 则是 2200 °C 以下的广泛温度区间内长时抗氧化、烧蚀性能优异的基体材料, 而基体中的 SiC 会影响材料在更高温度条件下的烧蚀性能。除组分外, 界面的组成和结构也会显著影响材料的性能。界面结合过弱会导致材料强度下降, 界面结合过强会阻碍纤维拔出和裂纹偏转, 无法吸收断裂能, 造成材料脆性断裂^[64]。完整并且结合适中的界面能够保证材料在断裂过程中通过纤维拔出和界面脱粘等形式消耗断裂能, 使材料表现为“类塑性断裂”特征^[65]。Li 等^[54]比较了无界面、PyC 界面和 PyC/SiC 界面的 3D $C_f/ZrB_2-ZrC-SiC$ 材料力学性能, 相比于无界面的材料, 沉积 PyC 界面和 PyC/SiC 界面的材料表现出更高的抗弯强度, 这得益于在弱界面结合使纤维有效拔出、裂纹有效偏转消耗了断裂能。另外, 不同组分的超高温陶瓷基复合材料在氧化烧蚀过程表现出不同的抗氧化烧蚀机理。Hf/Zr/TaC 基超高温复合材料的烧蚀机理主要为碳化物的耗氧作用、氧化层的氧阻挡作用、氧化物熔化和挥发的热耗散作用等。而 Hf/Zr/TaC-SiC 和 Hf/ZrB₂-SiC 基超高温复合材料的主要烧蚀机理为低氧气扩散率玻璃层的阻氧作用以及 Hf(Zr)O₂ 类烧蚀结支撑所起到的抵抗机械冲刷作用。在工程应用方面, 由于该类材料的主要应用领域比较敏感, 因而国际上相关报道非常有限。

近年来, 中国科学院上海硅酸盐研究所围绕超高温陶瓷基复合材料开展了持续深入的研究工作, 在材料的制备工艺、结构调控、性能优化以

及氧化烧蚀行为研究等方面均取得了一定的进展。针对常规 RMI 方法制备超高温陶瓷基复合材料组分难以调控、纤维/界面损伤等问题, 开发了基于溶胶—凝胶结构调控的超高温陶瓷基复合材料反应熔渗新路线。通过溶胶—凝胶方法构建物相组成及孔隙结构可调的多元预成型体, 促进熔渗 Zr-Si 原位反应动力学过程, 实现 Zr-Si 熔体到超高温陶瓷基体的转化, 降低纤维/界面损伤及大尺寸金属残留。倪等采用溶胶—凝胶法制备了不同 B₄C 含量和孔隙率的 C_f/B_4C-C 多孔预成型体^[66], 制备过程如图 6 所示, 在此基础上以 ZrSi₂ 为熔渗介质制备了 $C_f/SiC-ZrC-ZrB_2$ 多组元超高温陶瓷基复合材料, 并研究了预成型体孔隙结构对 $C_f/SiC-ZrC-ZrB_2$ 复合材料基体成分分布、界面损伤及材料性能的影响规律, 通过计算模拟了孔隙结构对 RMI 过程的影响(见图 7), 与实验结果相符^[57]。Chen 等^[67]进一步对 RMI 过程中的界面损伤行为进行了研究, 发现在沉积(PyC-SiC)₂ 多层界面的 $C_f/SiC-ZrC-ZrB_2$ 中, 熔渗介质 ZrSi₂ 中的 Zr 向内扩散与 PyC 发生反应侵蚀 PyC 界面相, 同时 Zr 与预成型体中的组元反应形成超高温陶瓷基体时, 释放大量的反应热, 热侵蚀 SiC 界面相造成损伤。根据 ZrSi₂ 熔体损伤界面的特征, 提出了反应—类熔融的界面损伤机理^[67]。针对 RMI 过程中的界面问题, 王等对界面结构进行调控, 通过浸渍 ZrC-C 溶胶凝胶在界面处形成了准连续的 ZrC 界面保护结构, 最终制备出低界面损伤的 $C_f/ZrC-SiC$ 复合材料, 其抗弯强度达到 380 MPa, 远高于其他公开报道的 RMI 法制备的超高温陶瓷基复合材料^[68]。

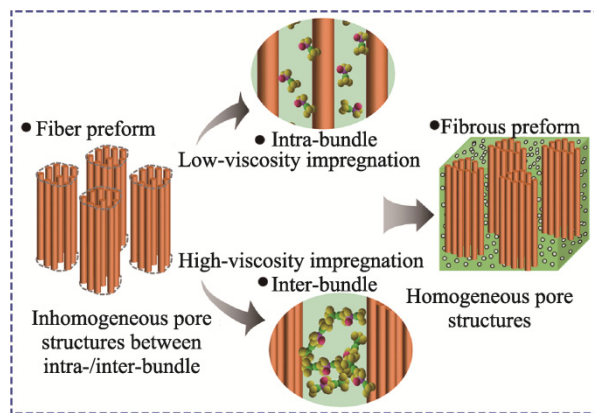


图 6 溶胶—凝胶法分区调控制备 C_f/B_4C-C 均匀孔隙预成型体示意图^[66]

Fig. 6 C_f/B_4C-C preforms with homogeneous pore structures obtained through multi-region controlling impregnation^[66]

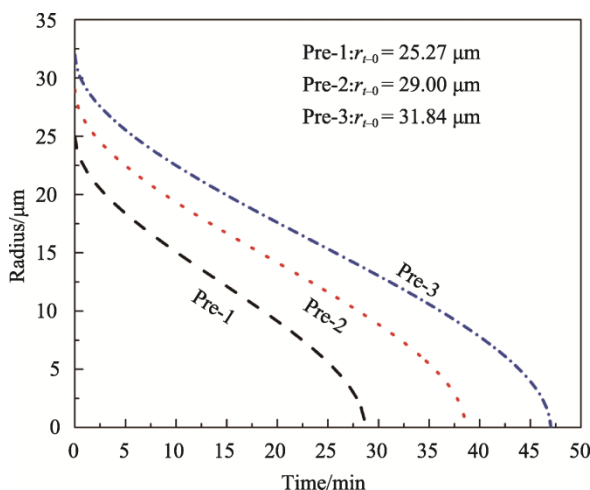


图 7 RMI 过程中多孔预成型体孔径—时间变化规律图^[57]
Fig. 7 Variation in pore radius with infiltration time during RMI process^[57]

未来,超高温陶瓷基复合材料向可重复长时使用方向发展。为此,研究小组针对 C_f/ZrB_2-SiC 复合材料,开展了 $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、多循环(10次)、长时(300秒每次)条件下等离子体烧蚀行为与机理研究。基于对微观结构和成分演化过程的综合分析,认为材料多循环烧蚀过程中形成的 ZrO_2-SiO_2 氧化层为材料提供了有效保护。然而,在多循环和长时烧蚀过程中, SiO_2 的剧烈挥发、 ZrO_2 聚集并发生循环相变(立方—四方—单斜),破坏了氧化层的结构稳定性,导致材料耐长时多循环烧蚀性能下降。如何提高氧化层的结构稳定性是使材料适用于可重复长时应用的关键问题。研究表明,通过添加稀土元素可抑制氧化锆的相变^[69-70]。

在超高温陶瓷基复合材料体系研究方面,上海硅酸盐研究所近年也开展了一些探索性工作。基于目前已知的最高熔点碳化物 Ta_4HfC_5 (熔点为 $4027\text{ }^{\circ}\text{C}$),采用 PIP 法制备了 C_f/Ta_4HfC_5 复合材料,基体分布均匀,综合性能优异,抗弯强度为 339 MPa ,断裂韧性为 $11.56\text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ ^[71]。另外,高熵陶瓷由于其新奇的高熵效应以及相对单一组分具有更优异的力学性能、抗氧化性能等综合特性,在国际上受到科研工作者的关注,并开展了相关的研究工作。本研究团队将高熵陶瓷与纤维复合,制备了 $C_f/(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})\text{C-SiC}$ 高熵超高温陶瓷复合材料,该复合材料具有优异的抗弯强度(322 MPa)、断裂韧性($8.24\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$),经热流密度 $5\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 的等离子体烧蚀考核 300 s 后,线烧蚀率为 $2.89\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[72]。

4 氧化物/氧化物陶瓷基复合材料

氧化物/氧化物陶瓷基复合材料是指以高强度氧化物纤维为增强体,氧化物陶瓷为基体的先进复合材料。有别于常规纤维—基体—界面相三元结构陶瓷基复合材料,氧化物/氧化物陶瓷基复合材料不存在弱界面相,而是主要利用基体和纤维之间的弱结合特性实现纤维的增强效果。目前,氧化物/氧化物陶瓷基复合材料中常用纤维主要有 Al_2O_3 和 $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2-Al_2O_3$ 纤维等,而常用基体主要为 Al_2O_3 、 $Al_2O_3-SiO_2$ 、莫来石($3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$),以及钎铝石榴石等耐高温金属氧化物。

经过 30 多年持续研究,国际上氧化物/氧化物陶瓷基复合材料在应用方面已取得了显著进展,逐渐由试验考核阶段向构件应用过渡。尤其在航空航天领域,氧化物/氧化物陶瓷基复合材料高温结构部件的开发和应用更是成绩斐然。美国 Boeing 公司开发的氧化物/氧化物陶瓷基复合材料声学喷嘴及中心部件已在 Boeing 787 客机 Rolls-Royce Trent 1000 航空发动机上完成飞行测试,效果良好。美国 ATK-COI 公司研发的氧化物/氧化物陶瓷基复合材料发动机燃烧室衬套在 Centaur 50S 燃气涡轮发动机上完成 109 次循环共计 25404 h 的考核测试,构件保持完好。德国航空中心制备的氧化物/氧化物陶瓷基复合材料燃烧室隔热瓦已通过了模拟实验^[73]。近年来,随着我国航空航天技术的快速发展,对高性能氧化物陶瓷基复合材料提出迫切需求。国内相关科研单位相继开展研究,并取得了一系列重要进展。但总体来说,由于我国此类材料研究起步较晚,相关研究仍以基础研究为主,还没有形成自有的材料设计与制备技术体系。在材料综合性能,特别是在材料的工程应用技术水平方面与国外先进水平仍存在较大的差距,与工程化应用尚有很大距离。

氧化物陶瓷纤维对氧化物/氧化物陶瓷基复合材料的发展具有举足轻重的作用。以美国 3M 及杜邦、日本住友、英国 ICI 公司等开发的 Al_2O_3 和 $Al_2O_3-SiO_2$ 纤维为代表,国际上氧化物纤维已实现规模化批量生产。特别是 3M 公司开发的 NextelTM 系列纤维,根据其组成和性能的差异,已形成近 10 个型号的产品。其中,多晶 Al_2O_3 纤维 Nextel 610 和多晶 Al_2O_3 -mullite 纤维 Nextel 720,因其优异的力学和耐高温性,已成为当前高性能氧化物/氧化物陶瓷基复合材料中使用最广泛的纤维增强体。在复合材料基体方面,根据复合材

料基体的耐高温性及其与纤维的物理和化学相容性要求,当前开发的氧化物/氧化物陶瓷基复合材料的基体材料主要包括 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 和莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)等。其中,莫来石基体相对于 Al_2O_3 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 基体而言具有更为优异的高温结构稳定性和抗高温蠕变性,这非常有利于提高复合材料的高温耐受性。现有研究表明,以多孔莫来石为基体的氧化物/氧化物陶瓷基复合材料即使在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 历经上千小时的高温处理,其力学性能也不会发生明显衰减。材料的高温耐受性与以多孔 Al_2O_3 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 为基体的复合材料相比具有本质的提高。

近期,上海硅酸盐研究所与美国 3M 公司的 Nextel 720 纤维为增强体,通过调控 Al_2O_3 溶胶的性质,结合真空袋膜法成型,制备出力学性能良好的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷基复合材料,其抗弯强度和拉伸强度分别为 $(316.4\pm 1.6)\text{ MPa}$ 和 $(220.0\pm 1.6)\text{ MPa}$,已达到国际同类材料的先进水平。随着我国高性能 Al_2O_3 纤维技术的不断进步,实现高性能低成本 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷基复合材料的研发和国产化指日可待。

5 结语和展望

作为极具应用前景的高温热结构材料,陶瓷基复合材料近些年一直受到广泛的关注。本文总结了不同类型陶瓷基复合材料的研究及应用进展,并介绍了作者团队在陶瓷基复合材料制备、结构与性能调控等方面的研究成果,旨在为陶瓷基体复合材料的研究发展提供借鉴。随着航空航天、新能源等领域的不断发展,人们对高温热结构材料的性能提出更高的要求。因此,陶瓷基复合材料的发展以及应用仍有很多困难需要攻克。基于对陶瓷基复合材料当前需求的理解,提出一些观点:

(1) 陶瓷基复合材料结构多元且制备工艺复杂。目前的研究大多针对某一参数对工艺进行改进研究,这种方法周期漫长,且效果不佳。而基于材料的制备原理,借助模拟计算技术实现陶瓷基复合材料的可控制备是今后改进材料工艺的重要途径。

(2) 陶瓷基复合材料作为热端结构部件需要承受极短高温、应力、水氧、腐蚀等多方作用,在这种复杂耦合作用下,材料的物相组成、微观结构均发生显著变化,影响材料的损伤行为以及

服役寿命。而目前的研究主要还是分析二元耦合场(如高温—应力、高温—水氧),与真实的服役环境相差较大。因此,构建高温多场联用测试平台,研究多场耦合条件下材料的服役行为是推动材料向实际应用加速发展的关键手段,目前还缺乏足够的研究报道。

(3) 由于陶瓷基复合材料的测试环境复杂且恶劣,目前的表征通常采用离位表征技术,表征结果与材料在测试中真实状态相差较远,无法准确获得材料的结构演化规律及机理。因此,发展陶瓷基复合材料多场耦合作用下的原位表征技术,在线获得材料在模拟服役环境下的微结构行为,为研究材料失效行为提供可靠依据。这一方面还需深入研究。

参考文献:

- [1] GLASS D E. Ceramic Matrix Composite (CMC) Thermal protection systems (TPS) and hot structures for hypersonic vehicles [C]//15th AIAA Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference, Dayton, 2008: 1–36.
- [2] 张长瑞, 郝元恺, 陶瓷基复合材料——原理、工艺、性能与设计[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2001.
- [3] IMUTA M, GOTOH J. Development of high temperature materials including CMCs for space application [J]. Key Engineering Materials, 1999, 164/165: 439–444.
- [4] 邹世钦, 张长瑞, 周新贵, 等. 碳纤维增强 SiC 陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 高科技纤维与应用, 2003, 28(2): 15–20.
ZOU S Q, ZHANG C R, ZHOU X G, et al. Hi-Tech Fiber and Application, 2003, 28(2): 15–20.
- [5] 杨力. 先进光学制造技术[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [6] 韩杰才, 张宇民, 赫晓东. 大尺寸轻型 SiC 光学反射镜研究进展[J]. 宇航学报, 2001, 22(6): 124–132.
HAN J C, ZHANG Y M, HE X D. Journal of Astronautics, 2001, 22(6): 124–132.
- [7] KRENKEL W, HEIDENREICH B, RENZ R. C/C-SiC composites for advanced friction systems [J]. Advanced engineering materials, 2002, 4(7): 427–436.
- [8] 肖鹏, 熊翔, 张洪波, 等. C/C-SiC 陶瓷制动材料的研究现状与应用[J]. 中国有色金属学报, 2015, 15(5): 667–674.
XIAO P, XIONG X, ZHANG H B, et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 15(5): 667–674.
- [9] FILIPUZZI L, CAMUS G, NASLAIN R. Oxidation mechanisms and kinetics of 1d-SiC/C/SiC composite-

- materials. I, an experimental approach [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, 77(2): 459–466.
- [10] FILIPUZZI L, NASLAIN R. Oxidation mechanisms and kinetics of 1D-SiC/C/SiC composite-materials. II, Modeling [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, 77(2): 467–480.
- [11] LAMOUROUX F, CAMUS G, THEBAULT J. Kinetics and mechanisms of oxidation of 2D woven C/SiC composites: I, experimental approach [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, 77(8): 2049–2057.
- [12] LAMOUROUX F, NASLAIN R, JOUIN J M. Kinetics and mechanisms of oxidation of 2D woven C/SiC composites: II, theoretical approach [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, 77(8): 2058–2068.
- [13] 魏玺. 3D C/SiC 复合材料氧化机理分析及氧化动力学模型[D]. 西北工业大学, 2004.
- [14] 殷小伟. 3D C/SiC 复合材料的环境氧化行为[D]. 西北工业大学, 2001.
- [15] 郑晓慧. C_f/SiC 复合材料用玻璃陶瓷系抗氧化涂层的设计、制备与性能研究[D]. 国防科技大学, 2009.
- [16] NASLAIN R, GUTTE A, REBILLAT F, et al. Boron-bearing species in ceramic matrix composites for long-term aerospace applications [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177(2): 449–456.
- [17] ZHAO J C, WESTBROOK J H. Ultrahigh-temperature materials for jet engines [J]. *MRS Bulletin*, 2003, 28(9): 622–630.
- [18] 张立同, 成来飞, 徐永东, 等. 自愈合碳化硅陶瓷基复合材料研究及应用前景[J]. *航空材料学报*, 2006, 26(3): 226–230.
- ZHANG L T, CHENG L F, XU Y D, et al. *Journal of Aeronautical Materials*, 2006, 26(3): 226–230.
- [19] 李思维. 纤维增韧自愈合碳化硅陶瓷基复合材料的高温模拟环境微结构演变[D]. 厦门大学, 2008.
- [20] STAEHLER J M, ZAWADA L P. Performance of four ceramic matrix composite divergent flap inserts following ground testing on an F110 turbofan engine [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(7): 1727–1738.
- [21] LI Y Q, QIU T. Oxidation behavior of boron carbide powder [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 444(1): 184–191.
- [22] NASLAIN R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: An overview [J]. *Composites Science and Technology*, 2004, 64(2): 155–170.
- [23] BOYLE R J, PARIKH A H, NAGPAL V K, et al. Design considerations for ceramic matrix composite vanes for high pressure turbine applications [C]//*Proceedings of ASME Turbo Expo 2013*. Texas: ASME, 2013: 1–16.
- [24] DING D H. Processing, properties and applications of ceramic matrix composites, SiC_f/SiC: An overview [M]//LOW I M. *Advances in Ceramic Matrix Composites*, Duxford: Woodhead Publishing, 2014.
- [25] PRESBY M J, MANSOUR R, MANIGANDAN K, et al. Characterization and simulation of foreign object damage in curved and flat SiC/SiC ceramic matrix composites [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(2): 2635–2643.
- [26] PADTURE N P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion [J]. *Nature materials*, 2016, 15(8): 804–809.
- [27] NASLAIN R, LANGLAIS F, FEDOU R. The CVI-processing of ceramic matrix composites [J]. *Journal de Physique Colloques*, 1989, 50(C5): C5-191–C5-207.
- [28] SANTHOSH U, AHMAD J, EASLER T, et al. A polymer infiltration and pyrolysis (PIP) process model for ceramic matrix composites (CMCs) [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, 104(12): 6108–6130.
- [29] KOTANI M, KONAKA K, OGIHARA S. The effect on the tensile properties of PIP-processed SiC/SiC composite of a chemical vapor-infiltrated SiC layer overlaid on the pyrocarbon interface layer [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 87: 123–130.
- [30] 李楚星, 余金山, 王洪磊, 等. 不同硼源 BN 界面 SiC_f/SiC 复合材料的工艺性能研究[J]. *陶瓷学报*, 2022, 43(2): 236–246.
- LI C X, YU J S, WANG H L, et al. *Journal of Ceramics*, 2022, 43(2): 236–246.
- [31] MORSCHER G. Tensile stress rupture of SiC_f/SiC_m minicomposites with carbon and boron nitride interphases at elevated temperatures in air [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80(8): 2029–2042.
- [32] EVANS A G, ZOK F W, MCMEEKING R M, et al. Models of high-temperature, environmentally assisted embrittlement in ceramic-matrix composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79(9): 2345–2352.
- [33] PANAKARAJUPALLY R P, KANNAN M, MORSCHER G N. Tension-tension fatigue behavior of a melt-infiltrated SiC/SiC ceramic matrix composites in a combustion environment [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(5): 3094–3107.
- [34] MALL S, RYBA J L. Effects of moisture on tensile stress rupture behavior of a SiC/SiC composite at elevated temperatures [J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(1): 274–282.
- [35] YAO R, FENG Z, CHEN L, et al. Oxidation behavior of

- Hi-Nicalon SiC monofilament fibres in air and O₂-H₂O-Ar atmospheres [J]. Corrosion Science, 2012, 57: 182–191.
- [36] OPILA E J. Variation of the oxidation rate of silicon carbide with water-vapor pressure [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(3): 625–636.
- [37] QUEMARD L, REBILLAT F, GUETTE A, et al. Degradation mechanisms of a SiC fiber reinforced self-sealing matrix composite in simulated combustor environments [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(1): 377–388.
- [38] VIRICELLE J P, GOURSAT P, BAHLOUL-HOURLIER D. Oxidation behaviour of a multi-layered ceramic-matrix composite (SiC)_f/C/(SiBC)_m [J]. Composites Science and Technology, 2001, 61(4): 607–614.
- [39] 张俊敏, 陈小武, 廖春景, 等. SiC_f/SiC 复合材料的 RMI 制备方法以及微观结构和性能优化(英文) [J]. 无机材料学报, 2021, 36(10): 1103–1110.
- ZHANG J M, CHEN X W, LIAO C J, et al. Journal of Inorganic Materials, 2021, 36(10): 1103–1110.
- [40] 胡建宝, 杨金山, 张翔宇, 等. 高致密反应烧结 SiC_f/SiC 复合材料的微观结构与性能[J]. 航空制造技术, 2018, 61(14): 16–21.
- HU J B, YANG J S, ZHANG X Y, et al. Aeronautical Manufacturing Technology, 2018, 61(14): 16–21.
- [41] ZHU G, DONG S, HU J, et al. In situ growth behavior of boron nitride nanotubes on the surface of silicon carbide fibers as hierarchical reinforcements [J]. RSC Advances, 2016, 6(17): 14112–14119.
- [42] ZHU G, XUE Y, HU J, et al. Influence of boron nitride nanotubes on the damage evolution of SiC_f/SiC composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(14): 4614–4622.
- [43] ZHU G, FENG Q, YANG J, et al. Effect of BNNTs/matrix interface tailoring on toughness and fracture morphology of hierarchical SiC_f/SiC composites [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2019, 8(4): 555–563.
- [44] ZHU G, DONG S, HU J, et al. Microstructure and mechanical properties of C_f/SiC composites reinforced with boron nitride nanowires [J]. Ceramic science technology, 2017, 8(1): 31–38.
- [45] SHAN Q, HU J, YANG J, et al. MDOxidation behavior in wet oxygen environment of Al₂O₃ modified SiC_f/(SiC + B₄C) at 1200 °C [J]. Materials Letters, 2018, 228: 277–280.
- [46] SHAN Q L, HU J B, YANG J S, et al. Oxidation behavior of Al₂O₃ added reaction-sintered SiC ceramics in wet oxygen environment at 1300 °C [J]. Journal of Asian Ceramic Societies, 2018, 6(3): 254–261.
- [47] SHAN Q, FENG Q, HU J, et al. Oxidation behavior in wet oxygen environment of Al₂O₃ added reaction-sintered Si-B-C ceramics [J]. Ceramics International, 2018, 44(4): 4009–4015.
- [48] SHAN Q, WANG Q, XUE Y, et al. The surface cracking resistance of Al₂O₃-modified SiC_f/SiC-B₄C composites after cyclic oxidation in wet environment [J]. Advanced Engineering Materials, 2019, 21(9): 1900458.
- [49] SHAN Q, XUE Y, HU J, et al. More effective crack self-healing capability of SiC_f/SiC-B₄C with Al₂O₃ modified under wet environment [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(12): 7247–7258.
- [50] BINNER J, PORTER M, BAKER B, et al. Selection, processing, properties and applications of ultra-high temperature ceramic matrix composites, UHTCMCs — A review [J]. International Materials Reviews, 2019, 65(7): 389–444.
- [51] PAUL A, BINNER J, VAIDHYANATHAN B. UHTC composites for hypersonic applications [M]// FAHRENHOLTZ W G, WUCHINA E J, LEE W E, et al. Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environment applications. Hoboken: John Wiley & Sons, 2014.
- [52] FANG C, HU P, DONG S, et al. Influence of hydrothermal carbon coating on the properties of CF/ZrB₂/SiBCN prepared by slurry injection [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(1): 84–91.
- [53] CHEN Z K, XIONG X, LI G D, et al. Ablation behaviors of carbon/carbon composites with C-SiC-TaC multi-interlayers [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(22): 9217–9223.
- [54] LI Q G, DONG S M, WANG Z, et al. Fabrication and properties of 3-D C_f/ZrB₂-ZrC-SiC composites via polymer infiltration and pyrolysis [J]. Ceramic International, 2013, 39(5): 5937–5941.
- [55] PI H L, FAN S W, WANG Y G. C/SiC-ZrB₂-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with ZrSi₂ alloy [J]. Ceramic International, 2012, 38(8): 6541–6548.
- [56] LIU Y, FU Q G, WANG B B, et al. The ablation behavior and mechanical property of C/C-SiC-ZrB₂ composites fabricated by reactive melt infiltration [J]. Ceramic International, 2017, 43(8): 6138–6147.
- [57] 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 [J]. Journal of

- Materiomics, 2018, 4(3): 266–275.
- [58] CHENG J, WANG X Z, WANG J, et al. Synthesis of a novel single-source precursor for HfC ceramics and its feasibility for the preparation of Hf-based ceramic fibres [J]. *Ceramic International*, 2018, 44(6): 7305–7309.
- [59] JIANG Y L, NI D W, DING Q, et al. Synthesis and characterization of nano-crystallized HfC based on an aqueous solution-derived precursor [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(69): 39284–39290.
- [60] 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]. *Ceramic International*, 2017, 43(18): 16114–16120.
- [61] LIANG J J, XIAO H N, GAO P Z, et al. Microstructure and properties of 2D-C_f/SiC composite fabricated by combination of CVI and PIP process with SiC particle as inert fillers [J]. *Ceramic International*, 2017, 43(2): 1788–1794.
- [62] LU J, NI D W, LIAO C J, et al. Fabrication and microstructure evolution of C_{sf}/ZrB₂-SiC composites via direct ink writing and reactive melt infiltration [J]. *Journal of Advance Ceramics*, 2021, 10(6): 1371–1380.
- [63] YAN C L, LIU R J, ZHANG C R, et al. Ablation and mechanical properties of 3D braided C/ZrC-SiC composites with various SiC/ZrC ratios [J]. *Ceramic International*, 2016, 42(16): 19019–19026.
- [64] 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]. *Ceramic International*, 2016, 42(15): 17429–17435.
- [65] LI C Y, LI G B, OUYANG H B, et al. Microstructure and properties of C/C-ZrC composites prepared by hydrothermal deposition combined with carbothermal reduction [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 741: 323–330.
- [66] 倪德伟, 陈小武, 王敬晓, 等. C_f/ZrB₂-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): 1661–1168.
- NI D W, CHEN X W, WANG J X, et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 46(12): 1661–1168.
- [67] CHEN X W, FENG Q, GAO L, et al. Interphase degradation of three-dimensional C_f/SiC-ZrC-ZrB₂ composites fabricated via reactive melt infiltration [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100(10): 4816–4826.
- [68] 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 [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101(8): 3253–3258.
- [69] SIMONCIC P, NAVROTSKY A. Systematics of phase transition and mixing energetics in rare earth, yttrium, and scandium stabilized zirconia and hafnia [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(7): 2143–2150.
- [70] 吴珊, 姜兴振, 黄志兵, 等. 氧化钇含量对氧化锆陶瓷力学性能及抗热震性的影响[J]. *广州化工*, 2013, 41(12): 66–68.
- WU S, JIANG X Z, HUANG Z B, et al. *Guangzhou Chemical Industry*, 2013, 41(12): 66–68.
- [71] ZOU X G, NI D W, CHEN B W, et al. Fabrication and properties of C_f/Ta₄HfC₅-SiC composite via precursor infiltration and pyrolysis [J]. *Journal of the American Ceramic Society* 2021, 104(12): 6601–6610.
- [72] CAI F Y, NI D W, CHEN B W, et al. Fabrication and properties 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 via precursor infiltration and pyrolysis [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(12): 5863–5871.
- [73] SCHNEIDER H, SCHREUER J, HILDMANN B. Structure and properties of mullite—A review [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(2): 329–344.

(编辑 梁华银)