

浆料浸渍辅助 PIP 工艺制备 C/HfC-SiC 复合材料的 微观结构及性能研究

栗 毅¹, 史扬帆¹, 贾成兰¹, 迟蓬涛², 高 扬², 马青松¹, 陈思安¹

(1. 国防科技大学 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073; 2. 中国运载火箭技术研究院 空间物理重点实验室, 北京 100076)

摘 要: 针对高速飞行器对于防热/承载一体化超高温陶瓷基复合材料的迫切需求, 以及现有反应型 HfC 先驱体存在的成本高、效率低和致密效果差等不足, 本研究将 HfC 亚微米粉体配制稳定的陶瓷浆料, 利用浆料加压浸渍辅助先驱体浸渍裂解(PIP)工艺制备了 HfC 基体均匀分布的 C/HfC-SiC 复合材料, 探讨了 HfC 含量对于复合材料微观结构、力学与烧蚀性能的影响。结果表明, 当 HfC 实际体积分数为 13.1%~20.3%时, 复合材料密度为 2.20~2.58 g·cm⁻³, 开孔率约为 5%。通过单层碳布加压浸渍陶瓷浆料, HfC 颗粒能够分散到纤维束内部, 且在复合材料中分布比较均匀。提高 HfC 含量会降低复合材料纤维含量, 其力学性能也呈现出降低趋势。当 HfC 体积分数为 20.3%时, 复合材料的密度、拉伸强度和断裂韧性分别为 2.58 g·cm⁻³、147 MPa 和 9.3 MPa·m^{1/2}; 经氧乙炔焰烧蚀 60 s 后, 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.0062 mm/s 和 0.005 g/s, 烧蚀过程中形成的熔融相 Hf_xSi_yO_z 能覆盖在材料表面, 起到良好的保护作用。

关 键 词: C/HfC-SiC 复合材料; 浆料浸渍; 力学性能; 抗烧蚀性能

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)06-0726-07

Microstructure and Properties of C/HfC-SiC Composites Prepared by Slurry Impregnation Assisted Precursor Infiltration Pyrolysis

SU Yi¹, SHI Yangfan¹, JIA Chenglan¹, CHI Pengtao², GAO Yang², MA Qingsong¹, CHEN Sian¹

(1. Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers & Composites Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China; 2. Science and Technology on Space Physics Laboratory, China Academy of Launch Vehicle Technology, Beijing 100076, China)

Abstract: In response to the urgent demand for ultra-high temperature ceramic matrix composites with integrated thermal protection and load-bearing capabilities for high-speed aircrafts, this study prepared stable ceramic slurry from submicron HfC ceramic powder, and utilized the slurry pressure impregnation-assisted precursor infiltration pyrolysis (PIP) process to fabricate C/HfC-SiC composites with uniformly distributed HfC matrix to overcome the shortcomings of the existing reaction-derived HfC precursor, such as high cost, low efficiency, and poor densification effect. The influence of HfC content on the microstructure, mechanical properties, and ablation

收稿日期: 2023-10-13; 收到修改稿日期: 2023-12-05; 网络出版日期: 2024-03-05

基金项目: 国防科技重点实验室基金(6142907210301); 国防基础科研项目(2023-JCJQ-ZD-042-00)

National Defense Science and Technology Key Laboratory Fund (6142907210301); National Key Basic Research Program (2023-JCJQ-ZD-042-00)

作者简介: 栗 毅(2000-), 男, 硕士研究生. E-mail: suyi@nudt.edu.cn

SU Yi (2000-), male, Master candidate. E-mail: suyi@nudt.edu.cn

通信作者: 陈思安, 副研究员. E-mail: chensian07@nudt.edu.cn

CHEN Sian, associate professor. E-mail: chensian07@nudt.edu.cn

resistance of composites was investigated. Results showed that the composites had density of $2.20\text{--}2.58\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ and open porosity of approximately 5% when the actual volume fraction of HfC was in range of 13.1%–20.3%. Utilizing a single layer of carbon cloth to impregnate the ceramic slurry with pressure, HfC particles were able to disperse into the interior of the fiber bundle and distributed relatively evenly in the composites. Increasing the HfC content resulted in reduced fiber content, and decreased mechanical properties of composites. Specifically, when HfC volume fraction was 20.3%, the composites exhibited density, tensile strength and fracture toughness of $2.58\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 147 MPa and $9.3\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectively. Following 60 s of ablation under an oxygen acetylene flame, the composites demonstrated linear ablation rate of 0.0062 mm/s and mass ablation rate of 0.005 g/s. The molten phase $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ formed during the ablation process could effectively cover the composites surface and provide protection.

Key words: C/HfC-SiC composite; slurry impregnation; mechanical property; ablation resistance

超高速飞行带来的气动加热会导致高速飞行器前缘、鼻锥等部位急剧升温至 2000 °C 以上,因此亟需能够在超高温氧化环境中长时服役的热防护材料。近年来,超高温陶瓷基复合材料以其优异的力学性能和抗氧化烧蚀性能,在超高速飞行器热防护领域受到了极大的关注。研究人员针对连续碳纤维增强超高温陶瓷基复合材料(C/UHTCs)开展了大量研究工作,涉及制备工艺^[1-4]、材料体系^[5-7]以及极端环境下的失效机制^[8-10]等,研究主要集中在锆(Zr)系超高温陶瓷基复合材料,如 C/ZrC、C/ZrC-SiC、C/ZrB₂-SiC 等^[11-14]。相较于 ZrC、ZrB₂ 等超高温陶瓷,碳化铪(HfC)和硼化铪(HfB₂)的熔点更高,氧化铪(HfO₂)的氧扩散速率和蒸气压较低,使其在极端环境中可以维持长时稳定性且能发挥更佳的隔氧作用^[15-16]。因此,耐温等级更高的铪(Hf)系超高温陶瓷基复合材料将是下一代超高速飞行器耐 2500~3000 °C 鼻锥、翼前缘、发动机燃烧室等热结构部件的发展重点^[17]。

国内外学者探索了先驱体浸渍裂解法(PIP)、金属反应熔渗法(RMI)、化学气相渗透法(CVI)和浆料浸渍法(SI)等多种工艺制备 Hf 系超高温陶瓷基复合材料。比如 Sayir 等^[17]利用 CVI 工艺制备了碳纤维增强 HfC、TaC 及 HfC/TaC 复合材料,并通过裂解石墨涂层来提升其力学性能,但制备的复合材料致密度不高,拉伸强度也仅为 26 MPa。Kou 等^[18]以 HfSi₂ 和 ZrSi₂ 为原料通过 RMI 工艺制备了 C/HfC-ZrC-SiC 复合材料,室温和 1200 °C 下氧化 15 min 后复合材料的抗弯强度分别为 247 和 213 MPa,但该工艺更适合制备对力学性能要求较低的热防护材料,对于耐热承载一体化的薄壁热结构部件制备工艺的适应性尚未解决。PIP 工艺可实现大尺寸复杂结构近净成型,如西北工业大学 Zhang 等^[19]通过 PIP 工艺快速制备了 C/C-HfC-SiC

复合材料,线烧蚀率为 $5.06\times 10^{-4}\text{ mm/s}$,但该工艺所使用的 HfC 先驱体仍不成熟,且高温下碳热还原反应会损伤纤维,降低复合材料的力学性能;又如 Yan 等^[20]使用含 HfC 的先驱体通过 PIP 工艺制备的 C/HfC 复合材料开孔率高达 15%,但抗弯强度仅为 22.9 MPa。通过浆料辅助工艺直接引入 HfC 颗粒将是一种选择,然而现阶段通过该工艺引入的 HfC 颗粒无法渗入碳纤维内部,造成 HfC 基体分布不均匀。中南大学 Tang 等^[21]采用高固体负载浆料浸渍工艺将 HfB₂ 颗粒引入到低密度的 C/C 预制件中,所得材料的力学性能和抗烧蚀性能优异,线烧蚀率为 $4.15\times 10^{-4}\text{ mm/s}$,但并未大范围观察到纤维束内部的 HfB₂ 颗粒。如果能实现陶瓷浆料稳定性并使陶瓷颗粒在复合材料中均匀分散,采用 HfC 陶瓷浆料辅助制备的 Hf 基复合材料有望具备比较优异的性能。

本工作采用浆料加压浸渍工艺,将 HfC 陶瓷粉体分散至纤维束内,实现 HfC 在复合材料中的均匀分散,利用 PIP 工艺实现 SiC 基体致密化,从而获得 C/HfC-SiC 复合材料,研究了 HfC 基体含量对 C/HfC-SiC 复合材料微观结构、力学性能和烧蚀性能的影响。

1 实验方法

1.1 原材料

T300 3K 碳纤维布: 由日本东丽公司生产,面密度为 200 g/m²,碳纤维密度为 1.76 g/cm³,拉伸强度为 3530 MPa,拉伸模量为 230 GPa。

HfC 陶瓷粉体: 由上海水田科技有限公司生产,粒径为 0.5~1.0 μm,纯度≥99.5%。

聚碳硅烷: 由国防科技大学陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室提供,平均分子量为 1400~2000,软化点为 180~240 °C,1200 °C 裂解陶

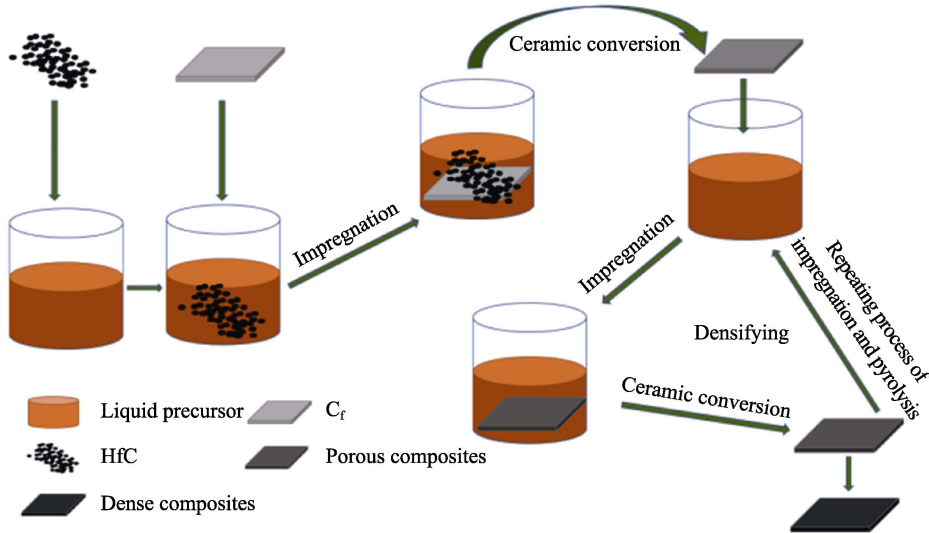


图 1 浆料加压浸渍辅助 PIP 工艺制备 C/HfC-SiC 复合材料的示意图
Fig. 1 Schematic diagram of C/HfC-SiC composites prepared by slurry pressure impregnation-assisted PIP process

瓷产率为 50%，裂解陶瓷氧的质量分数约为 1.2%。

1.2 C/HfC-SiC 复合材料制备流程

复合材料制备流程示意图如图 1 所示。将 HfC 陶瓷粉体分散于聚碳硅烷/二甲苯溶液(质量比 1:1)中,通过球磨充分混合均匀后得到浸渍浆料。将碳纤维布裁切成 200 mm×200 mm 方块备用。采用浆料真空浸渍 10 h 结合 20 MPa 加压浸渍 4 h 浸渍单层碳纤维布,叠层后在设备辅助下 Z 向缝合获得预制体结构,缝合间距为 5 mm×5 mm,高温裂解后得到 C/HfC 坯体(详细裂解过程见参考文献[22-23])。通过聚碳硅烷/二甲苯溶液(质量比 1:1)重复浸渍裂解进行致密化处理,直到增重率小于 1%。制备了三种 HfC 基体含量的复合材料试样,设计的 HfC 基体体积分数分别为 15%、20%和 25%,将其分别命名为 S-15、S-20 和 S-25。

1.3 分析和测试

根据阿基米德原理采用排煤油法测试 C/HfC-SiC 复合材料的密度及开孔率。采用扫描电子显微镜 (SEM, JEOL JSM-7900F)观察不同 HfC 含量的 C/HfC-SiC 复合材料烧蚀前后微观结构及元素组成。采用 X 射线衍射仪(XRD, Siemens D-500)分析试样的晶体结构,扫描范围为 $2\theta=10^{\circ}\sim80^{\circ}$,扫描速率为 $10 (^{\circ})/\text{min}$ 。采用电子万能力学测试仪(EUTM, Lishi LD23)测试材料的室温力学性能。

根据 GJB 323A-96 标准,通过氧乙炔焰烧蚀法测试材料的抗烧蚀性能,用线烧蚀率和质量烧蚀率衡量烧蚀情况。氧乙炔焰烧蚀热流密度为 $4187 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$,火焰温度约为 3100°C 。氧气和乙炔的压强分别为 0.4 和 0.095 MPa,气流速度分别为 1512 和 1116 L/h。将 C/HfC-SiC 复合材料试样置于

火焰出口 10 mm 处,烧蚀枪喷嘴内径为 2.0 mm,在测试过程中,先将喷枪点火,待火焰稳定后移向试样表面对其进行烧蚀考核,考核时间为 60 s。

2 结果与讨论

2.1 组成和微观结构

表 1 为 C/HfC-SiC 复合材料的密度、开孔率及组成。S-15 中 HfC 基体体积分数约为 13.1%,而 S-25 中 HfC 的体积分数仅有 20.3%,说明实际制备的材料中 HfC 的含量低于设计值,且设计含量越大,偏离值越大。主要原因在于陶瓷含量会影响纤维预制体的厚度,进而影响各组分的含量。随着 HfC 基体含量增大, SiC 含量略微降低,并且纤维体积分数从 43.4%降低至 37.1%。当 HfC 基体体积分数由 13.1%增加至 20.3%时,复合材料的密度由 $2.20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 提升至 $2.58 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,但 HfC 含量对复合材料开孔率影响较小,不同 HfC 含量的复合材料开孔率均在 5%左右,致密化程度较高。

根据图 2 中 C/HfC-SiC 复合材料 EDS 结果,白色颗粒区域(点 1)为浆料加压浸渍预先置入的 HfC 颗粒;灰色区域(点 2)为先驱体裂解生成的 SiC 基体;黑色区域(点 3)为碳纤维。

表 1 C/HfC-SiC 复合材料的密度、开孔率及组成
Table 1 Densities, open porosities and compositions of C/HfC-SiC composites

| Sample | Density/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) | Open porosity/% | Fiber/% (in vol) | HfC/% (in vol) | SiC/% (in vol) |
|--------|---|--------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| S-15 | 2.20 | 5.4 | 43.4 | 13.1 | 32.6 |
| S-20 | 2.37 | 4.3 | 40.8 | 16.5 | 31.2 |
| S-25 | 2.58 | 5.6 | 37.1 | 20.3 | 30.9 |

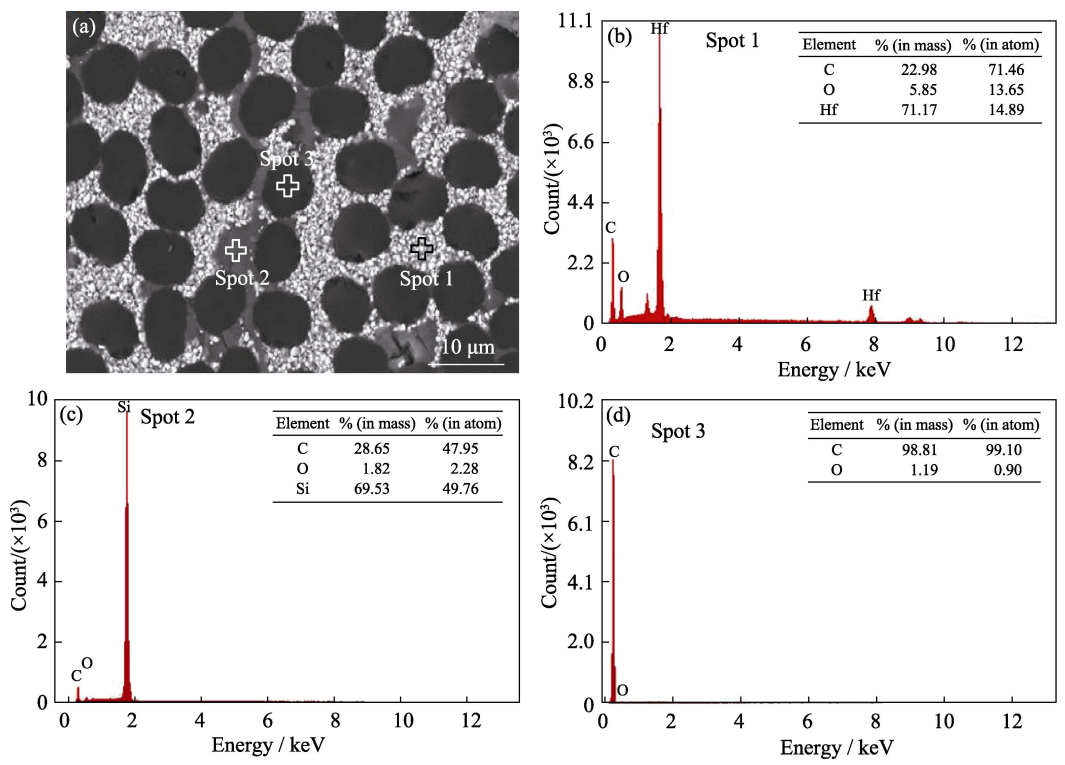


图 2 C/HfC-SiC 复合材料的微观形貌及对应 EDS 分析

Fig. 2 Microstructure and corresponding EDS analyses of C/HfC-SiC composites

图 3 为 C/HfC-SiC 复合材料的微观形貌。HfC 颗粒在纤维束内均匀分散, 聚碳硅烷先驱体裂解形成的 SiC 进一步充分填充了 HfC 颗粒与纤维束间的孔隙, 复合材料整体致密度较高。随着 HfC 基体含量增大, 复合材料中闭孔数量和尺寸逐渐减小, S-15 和 S-25 的最大闭孔尺寸分别约为 400 和 50 μm 。这是由于高含量的 HfC 提前占据了聚碳硅烷可填充的区域, 导致浸渍裂解中气体释放形成的闭孔数量减少和尺寸减小。

2.2 力学性能

表 2 为 C/HfC-SiC 复合材料的力学性能。随着 HfC 基体含量增大, 纤维体积分数显著降低, 纤维承载能力减弱, 而小颗粒 HfC 能通过弥散强化作用提高基体强度。当 HfC 基体实际体积分数为 13.1%~20.3%时, 复合材料力学性能出现下降。其中 S-15 力学性能较佳, 抗弯强度、模量和断裂韧性分别为 333 MPa、56.0 GPa 和 12.0 MPa·m^{1/2}。继续增大 HfC 含量, 复合材料趋向脆性断裂, 断裂韧性由

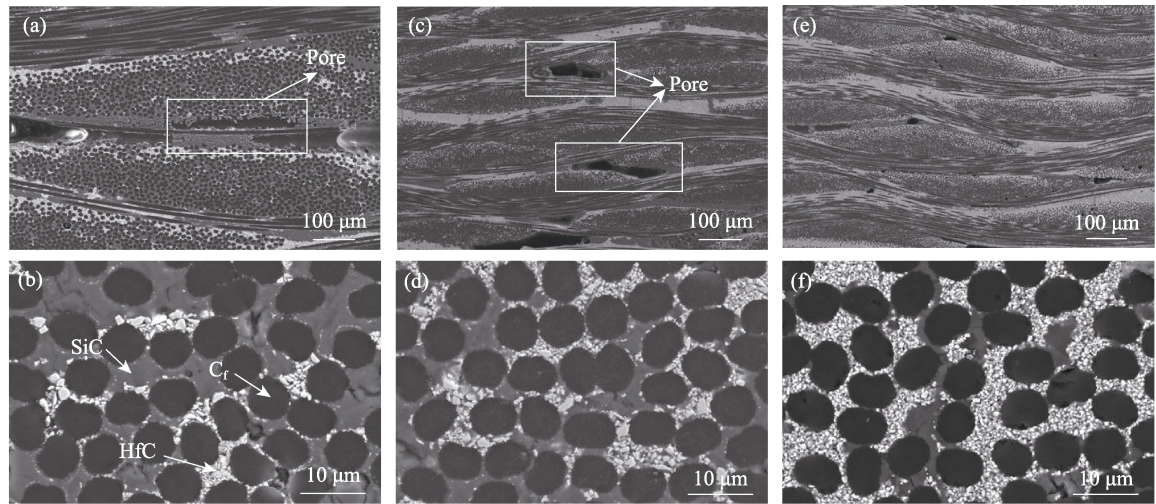


图 3 C/HfC-SiC 复合材料的微观形貌

Fig. 3 Morphologies of C/HfC-SiC composites
(a, b) S-15; (c, d) S-20; (e, f) S-25

表 2 C/HfC-SiC 复合材料的力学性能
Table 2 Mechanical properties of C/HfC-SiC composites

| Sample | Bending strength/MPa | Bending modulus/GPa | Tensile strength/MPa | Tensile modulus/GPa | Fracture toughness/(MPa·m ^{1/2}) |
|--------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|--|
| S-15 | 333±18 | 56.0±2.6 | 152±16 | 62.0±4.5 | 12.0±3.2 |
| S-20 | 295±31 | 50.0±1.4 | 145±5 | 60.0±1.8 | 11.0±1.7 |
| S-25 | 307±9 | 53.4±1.9 | 147±16 | 62.5±5.1 | 9.3±1.8 |

12.0 MPa·m^{1/2} 降低至 9.3 MPa·m^{1/2}。上述结果表明 HfC 基体含量过大不利于提升 C/HfC-SiC 复合材料的力学性能。图 4 为 C/HfC-SiC 复合材料三点弯曲测试后的断口微观形貌。随着 HfC 基体含量增大, 纤维拔出的长度缩短、数量减少, 基体断裂以及界面脱黏现象加剧。S-15 样品中纤维增韧效果最显著, 较高的界面结合强度使基体随纤维一并拔出, 产生基体断裂。而 S-25 受载过程中, 纤维拔出长度较短且数量较少, 趋向于脆性断裂, 纤维和基体之间结合强度较弱, 出现界面脱黏, 故 S-25 的断裂韧性最低, 这与表 2 中的数据规律相一致。

2.3 抗烧蚀性能

在氧乙炔焰下对不同 HfC 基体含量的 C/HfC-SiC 复合材料进行烧蚀考核, 60 s 后样品表面温度均达 2300 ℃ 以上。如图 5 所示, 烧蚀后复合材料整体结构均保持完整, 没有出现严重的破坏和分层现象,

随着 HfC 含量增大, 表面氧化物层的致密性提高, 中心区域的烧蚀凹坑深度逐渐降低。

C/HfC-SiC 复合材料的抗烧蚀性能曲线(图 6)显示, 提高 HfC 含量可以显著改善复合材料的抗烧蚀性能, 当其体积分数由 15% 增加至 25% 时, 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分别降低了 33% 和 45%, 其中 S-25 抗烧蚀性能最优, 线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.0062 mm/s 和 0.005 g/s。然而, 当 HfC 基体体积分数超过 20% 时, 纤维束间的孔隙已基本被填充(图 3(f)), 难以再引入更高含量的 HfC 颗粒。

抗烧蚀性能好坏, 一方面取决于复合材料表面会氧化生成 HfO₂(图 7), 在高温下呈熔融致密状态, 阻止水氧侵入复合材料内部。另一方面如反应(1~4)所示^[24-25], 基体中的 SiC 在水氧侵蚀过程中会生成 SiO₂ 与气态 SiO, 部分 SiO₂ 能进一步与水蒸气反应生成气态 Si(OH)₄, 其余 SiO₂ 与熔融态 HfO₂ 混溶

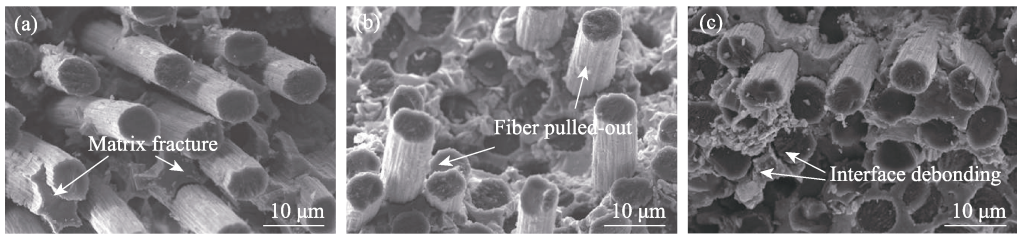


图 4 C/HfC-SiC 复合材料的断口微观形貌
Fig. 4 Fracture morphologies of C/HfC-SiC composites
(a) S-15; (b) S-20; (c) S-25

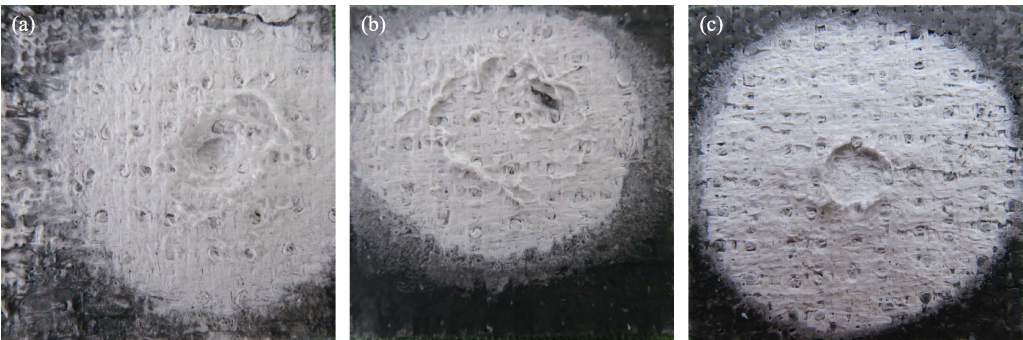


图 5 C/HfC-SiC 复合材料烧蚀后的宏观形貌
Fig. 5 Macro morphologies of C/HfC-SiC composites after ablation
(a) S-15; (b) S-20; (c) S-25

构成熔融态 $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 。在烧蚀过程中, 熔融态的 $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 能够填充复合材料内部孔洞, 起到阻隔水氧作用。同时 SiO 与 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 挥发能够携带部分热量, 降低表面温度, 延缓烧蚀损伤。

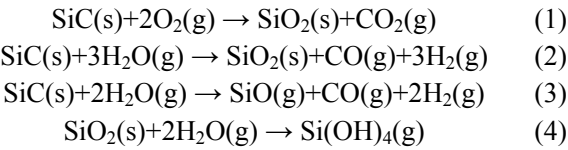


图 8 展示了 S-25 烧蚀中心的微观形貌。烧蚀后随着温度降低, 熔融态 $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 转变为晶态

HfSiO_4 ^[26]。复合材料表面被形貌不同的 HfO_2 和少量的 HfSiO_4 覆盖。区域 I 部分颗粒状 HfO_2 发生熔并和颈缩, 呈连续纤维纹路(如图 8(b)所示); 区域 II 表面形貌更完整, 但存在大量微裂纹(如图 8(c)所示), 这主要是由不同区域的温度不同导致烧蚀行为和形貌的差异。中心区高温下碳纤维和基体氧化生成的气体逸出并形成孔洞, 而在温度相对较低的区域, 形成的熔融态化合物则可以填充 HfO_2 颗粒间缺陷, 起到阻氧作用^[26]。

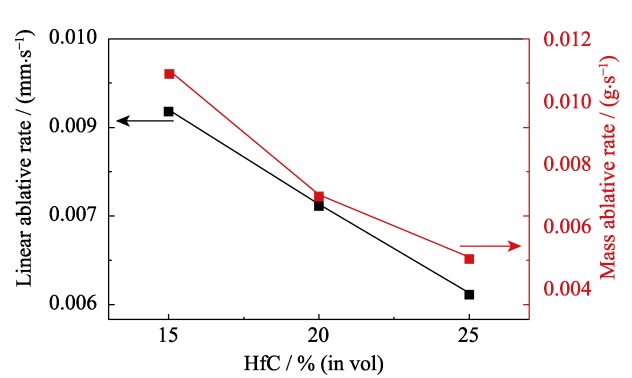


图 6 C/HfC-SiC 复合材料抗氧乙炔焰的烧蚀性能
Fig. 6 Ablation behavior of C/HfC-SiC composites under oxyacetylene torch flame

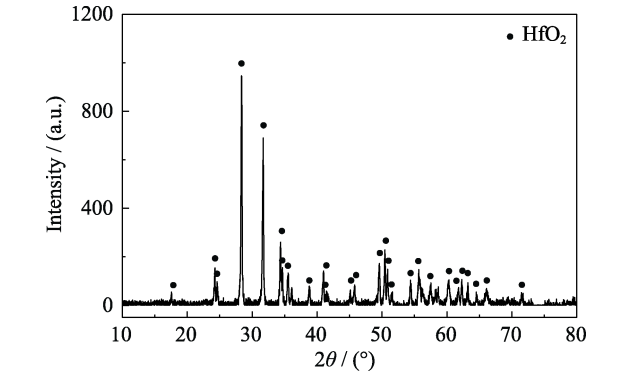


图 7 C/HfC-SiC 复合材料烧蚀后的表面 XRD 谱图
Fig. 7 XRD pattern of surface for C/HfC-SiC composites after ablation

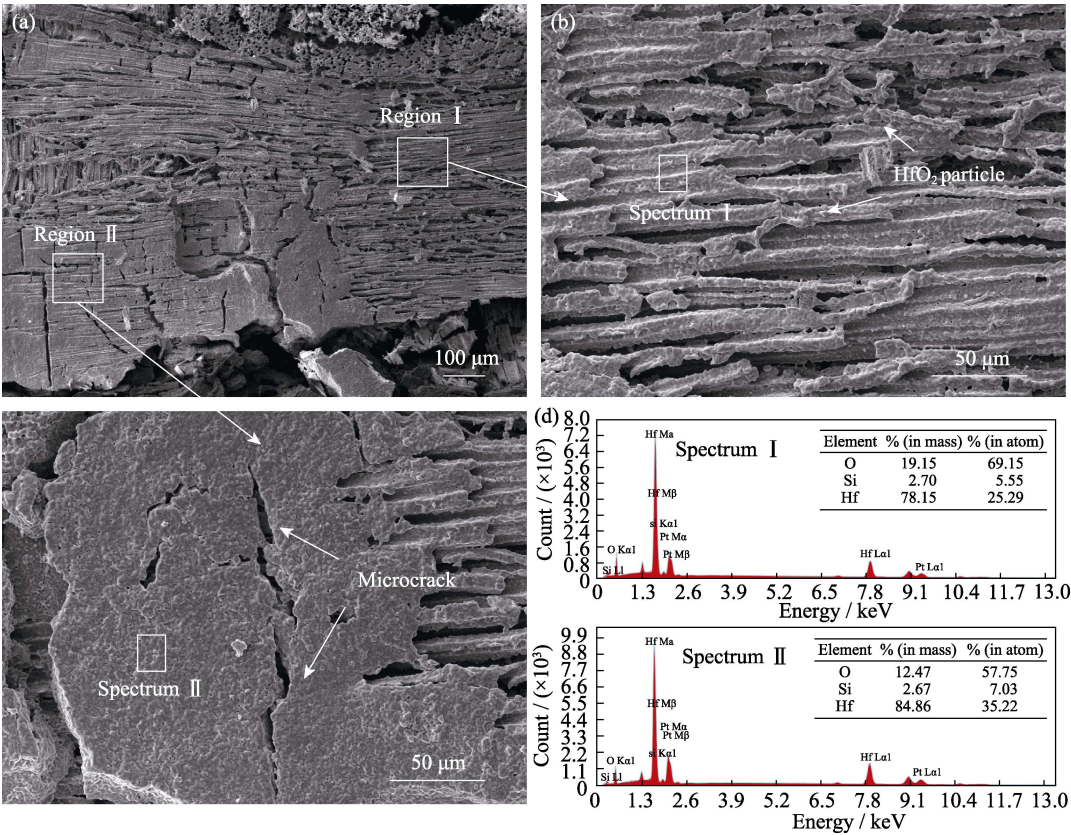


图 8 S-25 烧蚀中心的微观形貌(a~c)及其 EDS 分析(d)
Fig. 8 SEM images of ablation centers (a~c) and their corresponding EDS analyses (d) of S-25

3 结论

本工作将亚微米 HfC 粉体配制成稳定的陶瓷浆料, 通过浆料加压浸渍辅助 PIP 工艺制备了不同 HfC 体积分数的 C/HfC-SiC 复合材料。当 HfC 实际体积分数为 13.1%~20.3% 时, 复合材料密度为 2.20~2.58 g·cm⁻³, 开孔率约为 5%。陶瓷浆料加压浸渍能够将 HfC 颗粒分散到纤维束内部, 且均匀分布在陶瓷基体中。随着 HfC 基体含量增大, 复合材料纤维体积分数降低, 力学性能随之下降。当 HfC 基体实际体积分数为 20.3% 时, 复合材料的拉伸强度和断裂韧性分别为 147 MPa 和 9.3 MPa·m^{1/2}; 经氧乙炔焰烧蚀 60 s 后, 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.0062 mm/s 和 0.005 g/s; 烧蚀过程中复合材料表面形成的 HfO₂ 和 Hf₃Si₂O₇ 能保持熔融态, 阻碍表面水氧侵入, 从而延缓内部的氧化损伤, 提升复合材料的耐烧蚀性能。

参考文献:

- [1] LI Q G, DONG S M, WANG Z, *et al.* Fabrication and properties of 3D C_f/ZrC-SiC composites by the vapor silicon infiltration process. *Ceramics International*, 2013, **39**(4): 4723.
- [2] YAN C L, LIU R J, CAO Y B, *et al.* Fabrication and properties of PIP 3D C_f/ZrC-SiC composites. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, **591**: 105.
- [3] LI H J, HE Q C, WANG C C, *et al.* Effects of precursor feeding rate on the microstructure and ablation resistance of gradient C/C-ZrC-SiC composites prepared by chemical liquid-vapor deposition. *Vacuum*, 2019, **164**: 265.
- [4] WANG D, WANG Y J, RAO J C, *et al.* Influence of reactive melt infiltration parameters on microstructure and properties of low temperature derived C_f/ZrC composites. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, **568**: 25.
- [5] OUYANG H B, LI G B, LI C Y, *et al.* Microstructure and ablation properties of C/C-Zr-Si-O composites prepared by carbothermal reduction of hydrothermal co-deposited oxides. *Materials & Design*, 2018, **159**: 145.
- [6] MA X, CHEN S A, MEI M, *et al.* Influence of total pressure on the microstructures and growth mechanism of ZrC coatings prepared by chemical vapor deposition from the Zr-Br₂-C₃H₆-H₂-Ar system. *Ceramics International*, 2017, **43**(4): 3501.
- [7] 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**(15): 110177.
- [8] XU J, GUO L J, KONG J G, *et al.* The mechanical properties of C/C-ZrC-SiC composites after laser ablation. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**(15): 6732.
- [9] MA J C, KUO S J, YANG S B, *et al.* Ablation performance of C/C-ZrC-SiC composites with *in-situ* YSi₂-doped ZrC-SiC-ZrSi₂ coating under oxyacetylene torch. *Corrosion Science*, 2022, **209**: 110802.
- [10] LIU Y C, XIA Z X, MA L K, *et al.* Microstructure and ablation mechanism of C/C-ZrC-SiC composite in the solid scramjet plumes environment. *Materials Characterization*, 2023, **198**: 112754.
- [11] ZHU Y, WANG S, CHEN H, *et al.* Microstructure and mechanical properties of C_f/ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration at relatively low temperature. *Ceramics International*, 2013, **39**: 9085.
- [12] CHEN S A, LI G D, HU H F, *et al.* Microstructure and properties of ablative C/ZrC-SiC composites prepared by reactive melt infiltration of zirconium and vapour silicon infiltration. *Ceramics International*, 2017, **43**(3): 3439.
- [13] ZHAO X, WANG Y G, DUAN L Y, *et al.* Improved ablation resistance of C/SiC-ZrB₂ composites via polymer precursor impregnation and pyrolysis. *Ceramics International*, 2017, **43**(15): 12480.
- [14] ZHANG D Y, HU P, DONG S, *et al.* Oxidation behavior and ablation mechanism of C_f/ZrB₂-SiC composite fabricated by vibration-assisted slurry impregnation combined with low-temperature hot pressing. *Corrosion Science*, 2019, **161**: 108181.
- [15] SIMONENKO A E P, SEVAST'YANOVA D V, SIMONEKO N P, *et al.* Promising ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, **58**(14): 1669.
- [16] PAUL A, JAYASEELAN D D, VENUGOPAL S, *et al.* UHTC composites for hypersonic applications. *American Ceramic Society Bulletin*, 2012, **91**(1): 22.
- [17] SAYIR A. Carbon fiber reinforced hafnium carbide composite. *Journal of Materials Science*, 2004, **39**(19): 5995.
- [18] KOU S J, MA J C, MA Y J, *et al.* Microstructure and flexural strength of C/HfC-ZrC-SiC composites prepared by reactive melt infiltration method. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**(5): 1864.
- [19] ZHANG J P, XIN Y P, WANG R N, *et al.* Ablation behavior of C/C-HfC-SiC composites prepared by joint route of precursor infiltration and pyrolysis and gaseous silicon infiltration. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2023, **36**(9): 426.
- [20] YAN C L, LIU R J, ZHANG C R, *et al.* Zirconium carbide, hafnium carbide and their ternary carbide nano particles by an *in situ* polymerization route. *RSC Advances*, 2015, **5**: 36520.
- [21] TANG Z X, YI M Z, XIANG Q L, *et al.* Mechanical and ablation properties of a C/C-HfB₂-SiC composite prepared by high-solid-loading slurry impregnation combined with precursor infiltration and pyrolysis. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(13): 6160.
- [22] 简科, 林红吉, 陈朝辉, 等. 先驱体转化法制备低成本碳纤维增强陶瓷基复合材料研究. 宇航材料工艺, 2004, **5**: 6.
- [23] 简科, 陈朝辉, 马青松, 等. 裂解工艺对先驱体转化制备 C_f/SiC 材料结构与性能的影响. 复合材料学报, 2004, **21**(5): 57.
- [24] LIU Y S, WAN J J, ZUO X Z, *et al.* Oxidation behavior of 2D C/SiC composites coated with multi-layer SiC/Si-B-C/SiC coating under wet oxygen atmosphere. *Applied Surface Science*, 2015, **353**: 214.
- [25] WANG G X, LU G Q, PEI B Y, *et al.* Oxidation mechanism of Si₃N₄-bonded SiC ceramics by CO, CO₂ and steam. *Journal of Materials Science*, 1998, **33**: 1309.
- [26] SHIN D W, ARRÓYAVE R, LIU Z K. Thermodynamic modeling of the Hf-Si-O system. *Calphad*, 2006, **30**(4): 375.