

反应熔渗法制备 Hf-Si 基涂层-基体一体化改性 C/C 复合材料的微观结构及烧蚀性能

赵彤彤¹, 代吉祥¹, 苏 成¹, 师 艳¹, 沙建军^{1,2}

(大连理工大学 1. 力学与航空航天学院; 2. 工业装备结构分析优化与 CAE 软件全国重点实验室, 大连 116024)

摘 要: 为提升 C/C 复合材料在超高温长时环境下的抗烧蚀性能, 本研究采用非包埋的反应熔渗法制备了 Hf-Si 基涂层-基体一体化改性 C/C 复合材料。微观结构分析表明, 涂层和基体主要由 HfC、SiC 和 HfSi₂ 相构成, 两者通过化学反应形成紧密结合。材料内部基体的致密度及组分构成沿渗透方向呈现梯度分布: 靠近入渗端孔隙填充致密, 基体相以 HfC-HfSi₂ 为主; 远离入渗端残存较多孔隙, 基体相以 SiC 和 Si-HfSi₂ 两相共晶组织为主。表面涂层结构连续且致密, 厚度约 120 μm , 其主要由 SiC 外层和 HfC-HfSi₂-SiC 内层构成。对复合材料反应形成机制的深入探究表明, HfC-SiC-HfSi₂ 涂层-基体一体化结构是熔体渗透-反应与气相渗透-沉积协同作用的结果。氧乙炔烧蚀测试结果表明, 该复合材料具有优异的抗高温烧蚀性能。在 2500 $^{\circ}\text{C}$ 下烧蚀考核 60、180、600 和 3540 s 后, 材料的线烧蚀率分别为 -3.52、-1.35、-0.85 和 0.118 $\mu\text{m/s}$ 。复合材料优异的抗烧蚀性能源于表面多组分涂层协同氧化生成的连续致密 HfO₂ 保护层, 以及涂层下方基体氧化生成的 HfO₂-SiO₂-HfSiO₄ 多相混合氧化物层。两者共同作用, 有效抑制了氧气向内扩散, 从而显著延缓了复合材料内部的氧化烧蚀进程。本研究为制备高性能一体化热防护结构提供了一种可行的技术策略。

关 键 词: 反应熔渗法; 超高温陶瓷; 涂层-基体一体化; 微观结构; 抗烧蚀性能

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)05-0583-12

Microstructure and Ablation Resistance of C/C Composites Modified by Hf-Si-based Coating-matrix Integrated Structure Fabricated by Reactive Melt Infiltration

ZHAO Tongtong¹, DAI Jixiang¹, SU Cheng¹, SHI Yan¹, SHA Jianjun^{1,2}

(1. School of Mechanics and Aerospace Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. State Key Laboratory of Structural Analysis, Optimization and CAE Software for Industrial Equipment, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: To enhance the ablation resistance of C/C composites under ultra-high-temperature and long-duration conditions, a non-embedded reactive melt infiltration technique was employed to fabricate a Hf-Si-based

收稿日期: 2025-10-27; 收到修改稿日期: 2025-11-27; 网络出版日期: 2025-12-19

基金项目: 国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室(6142907230302); 国家重点研发计划(2022YFB3707700) Science and Technology on Advanced Ceramic Fiber and Composites Laboratory, National University of Defence Technology (6142907230302); National Key R&D Program of China (2022YFB3707700)

作者简介: 赵彤彤(1998-), 女, 博士研究生. E-mail: zttz@mail.dlut.edu.cn

ZHAO Tongtong (1998-), female, PhD candidate. E-mail: zttz@mail.dlut.edu.cn

通信作者: 代吉祥, 副教授. E-mail: jxdai@dlut.edu.cn

DAI Jixiang, associate professor. E-mail: jxdai@dlut.edu.cn

coating-matrix integrated modified C/C composite. Microstructural analysis revealed that the coating and matrix primarily consist of HfC, SiC, and HfSi₂, with strong interfacial bonding formed between them through chemical reactions. Within the materials, the matrix density and composition exhibited a gradient distribution along the infiltration direction. Specifically, regions proximal to the infiltration source were denser and rich in HfC-HfSi₂ phases, whereas distal regions were more porous, with the matrix consisting mainly of SiC and Si-HfSi₂ eutectic structure. The surface coating was continuous and dense, with a uniform thickness of approximately 120 μm. It featured a distinct bilayer architecture composed of an outer SiC layer and an inner HfC-HfSi₂-SiC layer. An in-depth investigation of the reaction mechanism revealed that the HfC-SiC-HfSi₂ coating-matrix integrated structure formed through a synergistic effect of melt infiltration-reaction and vapor permeation-deposition. The composite exhibited exceptional ablation resistance when exposed to an oxyacetylene flame. After ablation tests conducted at 2500 °C for 60, 180, 600, and 3540 s, the linear ablation rates were -3.52, -1.35, -0.85, and 0.118 μm/s, respectively. This outstanding performance is attributed to the *in-situ* formation of a dual-layer oxide barrier. A dense, continuous HfO₂ layer generated from the surface coating works in concert with a multiphase HfO₂-SiO₂-HfSiO₄ oxide layer generated from substrate oxidation. Together, these layers effectively retard inward oxygen diffusion and suppress the oxidative ablation process. This work proposes a viable strategy for designing and fabricating high-performance integrated thermal protection structures.

Key words: reactive melt infiltration; ultra-high temperature ceramic; coating-matrix integration; microstructure; ablation resistance

先进飞行器在大气层内的高马赫数飞行会导致强烈的气动加热,使表面温度迅速升至 2000 °C 以上,进而引发严重的氧化和烧蚀现象^[1-2]。这种极端热环境对热防护结构设计和材料选择提出了更高要求^[3-4]。C/C 复合材料具有低密度、低热膨胀、高比模、高比强以及高导热等性能优势,展现出广阔的应用前景^[5-6]。然而,该材料在 500 °C 以上容易氧化^[7-8]。研究表明,引入超高温陶瓷(UHTCs)是提高 C/C 复合材料抗氧化烧蚀性能的有效途径^[9-10]。

UHTCs 材料主要是指过渡金属(Zr、Hf、Ta 等)的硼化物、碳化物和氮化物,其熔点普遍超过 3000 °C^[11-12]。复杂的化学键合造就了 UHTCs 的高机械性能、高导热系数以及优异的抗氧化烧蚀性能,使其可在极端高温有氧环境中应用^[13-14]。其中, HfC 的熔点高达 3890 °C,且高温化学稳定性良好^[15-16],其氧化物 HfO₂ 同样具有超高熔点(2890 °C)和极低的饱和蒸气压^[17],因此被视为改性 C/C 复合材料的有利组分。然而, HfC 氧化生成的 HfO₂ 呈多孔结构,不利于阻止氧气向材料内部扩散^[18-19]。已有研究证实,引入 SiC 可以提高 HfC 改性 C/C 复合材料的抗氧化烧蚀性能,其氧化生成的玻璃态 SiO₂ 能够填充复合材料中的孔隙和裂纹^[20-21]。因此, HfC-SiC 材料体系已被广泛应用于 C/C 复合材料的基体改性。

近年来,研究人员已通过反应熔渗(RMI)^[22-24]、前驱体浸渍裂解(PIP)^[25-27]等工艺制备出 HfC-SiC 改性 C/C 复合材料。单一基体改性策略虽然能提升 C/C

复合材料的整体抗氧化性能,但材料表面裸露的纤维和碳基体会优先氧化形成孔洞和凹槽,加速氧气向内部扩散。单一表面涂层防护技术虽然能够在烧蚀初期有效隔绝氧气,但其保护能力受限于涂层厚度及与基体的结合强度。在长时间极端烧蚀条件下,涂层一旦耗尽或发生开裂、剥落,暴露的碳基体将迅速氧化失效。此外,对于 HfC-SiC 体系,其长时抗烧蚀性能的关键瓶颈在于基体自身的“Si 供应”能力。研究表明,在超高热流作用下, SiC 氧化生成的 SiO₂ 会因挥发和冲刷而迅速流失。若基体中的 Si 源不足,则 SiO₂ 的愈合机制将在烧蚀前期快速失效^[28],使得此类材料仍难以抵抗超高温(>2300 °C)、长时间(>600 s)的烧蚀考核。为解决上述难题,有必要发展一种 Hf-Si 基涂层-基体一体化改性 C/C 复合材料的制备方法,构建具有强 Si 供应能力的超高温陶瓷涂层-基体一体化结构,从而提升这类材料的长时抗高温烧蚀性能。

基于上述挑战,本研究发展了一种非包埋 RMI 技术,成功制备了 HfC-SiC-HfSi₂ 涂层-基体一体化改性 C/C 复合材料。与传统包埋方式相比,非包埋 RMI 避免了粉体浪费、表面残余熔体难清理及结构易损伤等问题,为工程化应用的复杂异形结构件的近尺寸成型提供了可行方案。通过对所制备的复合材料进行系统的微观组织结构表征和分析,阐明其涂层-基体一体化结构的反应形成机制。借助氧乙炔烧蚀试验,对材料在 2500 °C 下不同时间的烧蚀性

能进行考核,并对烧蚀后试样表面氧化层微观组织结构进行分析,以揭示相关烧蚀机制。

1 实验方法

1.1 材料制备

选用体积密度为 0.83 g/cm^3 的三维细编穿刺织物(天鸟高新技术股份有限公司)作为增韧结构,通过化学气相浸渗(CVI)工艺在碳纤维表面制备热解碳基体,制得密度为 1.14 g/cm^3 的 C/C 多孔预制体。随后以 HfSi_2 粉体(锦州海鑫金属材料有限公司)作为原料进行熔渗。具体步骤如下:将 C/C 预制体切割成尺寸为 $80 \text{ mm} \times 35 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的规则块体,经超声清洗并干燥后,置于装有适量 HfSi_2 粉体的坩埚中,使预制体立于粉体上方,以保证 RMI 过程中熔体沿自下而上的方向进行单向浸渗。将坩埚置于真空高温炉中,以 $5 \sim 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率加热至 $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上,并保温 $1 \sim 2 \text{ h}$,随炉冷却至室温后,获得涂层-基体一体化改性 C/C 复合材料。为便于表述,将该复合材料标记为 CHS。

1.2 测试与表征

采用阿基米德排水法测量 C/C 预制体和 CHS 复合材料的密度和开孔率。通过 X 射线衍射仪(XRD, Empyrean, Malvern Panalytical, 荷兰)分析复合材料的物相组成。通过 X 射线显微镜(XRM, Xradia 610 Versa, ZEISS, 德国)获取复合材料的高分辨三维形貌结构图像。通过扫描电子显微镜(SEM, SU5000, High-Tech, 日本)及其配套能谱分析仪(EDS, Ultim Max, Oxford, 英国)分析复合材料的微观形貌结构和元素分布。

参照 GJB 323B—2018 标准,采用氧乙炔烧蚀试验考核试样的烧蚀性能。烧蚀枪垂直于试样表面,枪尖端内径为 2 mm ,枪尖端到试样表面的距离为 15 mm 。使用双红外测温仪记录试样烧蚀中心的温度,调节氧气(O_2)和乙炔(C_2H_2)的流量使烧蚀中心温度达到 $2500 \text{ }^\circ\text{C}$ 。经热流密度计标定,该烧蚀条件下的热流密度约为 8.9 MW/m^2 。分别进行 60 、 180 、 600 以及 3540 s 的烧蚀考核,相应试样标记为 CHS-60、CHS-180、CHS-600 和 CHS-3540。测量烧蚀前后试样的质量和烧蚀中心厚度,分别根据式(1、2)计算试样的质量烧蚀率 R_m 和线烧蚀率 R_l ,以定量评估材料的抗烧蚀性能:

$$R_l = \frac{l_1 - l_2}{t} \quad (1)$$

$$R_m = \frac{m_1 - m_2}{t} \quad (2)$$

式中, l_1 、 l_2 分别为烧蚀前、后试样烧蚀中心的厚度, μm ; m_1 、 m_2 分别为烧蚀前、后试样的质量, mg ; t 为烧蚀时间, s 。

2 结果与讨论

2.1 CHS 的宏观结构及相组成

图 1 为 CHS 复合材料的宏观光学形貌及物相组成。复合材料表面均匀覆盖着一层灰色涂层(图 1(a))。对该涂层进行 XRD 分析,发现其由 SiC 、 HfC 、 HfSi_2 及 Si 等相构成,其中 SiC 衍射峰尖锐,表明 SiC 结晶度高、晶粒尺寸较大(图 1(b))。沿厚度方向切割观察材料内部形貌,发现 RMI 引入的基体相(亮色区域)填充了纤维束(灰色区域)间的孔隙,形成了两相互嵌的紧密复合结构(图 1(c))。材料内部基体的 XRD 图谱显示其主要物相为 HfC 、 SiC 以及 HfSi_2 (图 1(d))。由阿基米德排水法测得 CHS 复合材料的密度和孔隙率分别为 3.29 g/cm^3 和 12.93% 。与 C/C 预制体相比,CHS 复合材料的密度显著增加,孔隙率下降近 64% ,表明大量陶瓷基体被成功引入 C/C 预制体中,从而获得 HfC-SiC-HfSi_2 涂层-基体一体化改性 C/C 复合材料。

为进一步分析 CHS 复合材料的基体分布情况,利用 XRM 技术获取其高分辨三维形貌结构图,部分二维图像切片如图 2 所示。图中白色区域为 HfC 、 HfSi_2 等高密度陶瓷基体,黑色区域则为低密度 C/C 或孔隙。由于陶瓷基体与其他组分对 X 射线的衰减系数差异显著,在固定灰度窗口设置下,难以区分灰度相近的碳纤维和孔隙(图 2(a))。可以看出,陶瓷基体在材料内部沿 Z 方向呈梯度分布:靠近入渗端陶瓷基体含量高,远离入渗端陶瓷基体含量较少(图 2(b))。但在靠近材料边缘侧壁的 YZ 切面中未观察到明显的陶瓷基体梯度分布现象(图 2(c)),这表明 CHS 复合材料内部的致密化进程和表面涂层的形成机制可能不同。

鉴于传统的阈值分割方法无法有效区分灰度相近的 C/C 和残余孔隙,本研究基于 Dragonfly 软件的深度学习模块,对 XRM 图像进行多组分识别与标记训练,实现图像的特征分割和提取。图 3(a)为基于深度学习处理的 CHS 复合材料内部的三维 XRM 图像,图中粉色代表陶瓷基体,绿色代表 XY 向纤维,蓝色代表 Z 向纤维,红色代表孔隙。统计得到材料

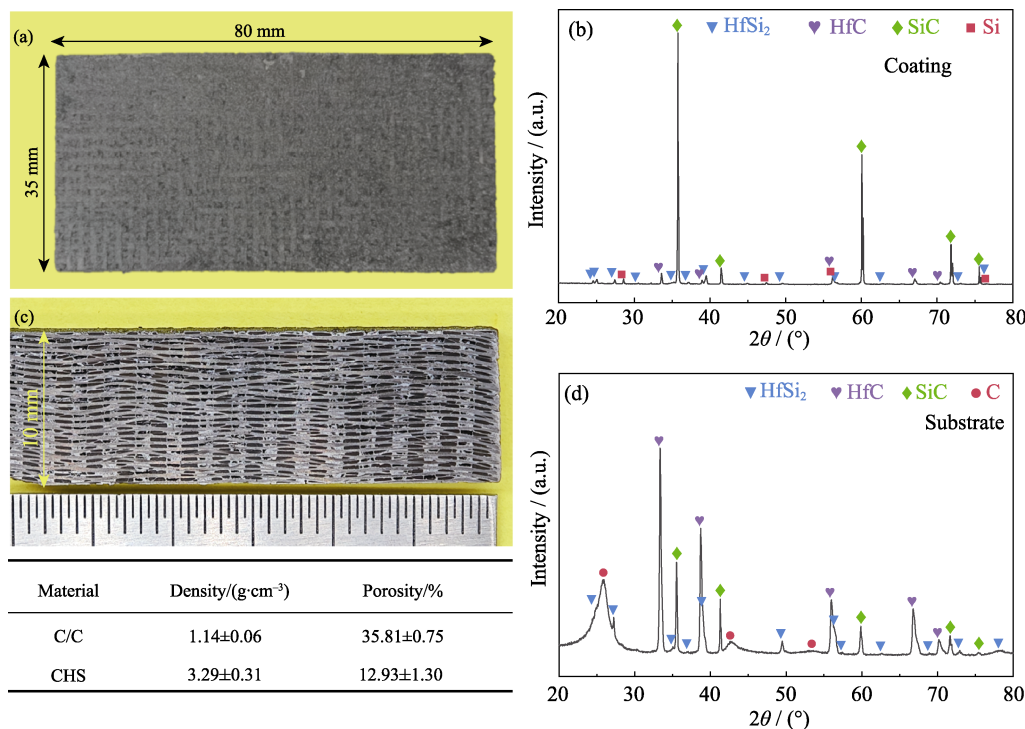


图 1 (a, c) CHS 上表面和横切面的宏观形貌; (b, d) 涂层和基体的 XRD 图谱
Fig. 1 (a, c) Macroscopic photographs of the upper surface and cross-section of CHS;
(b, d) XRD patterns of the coating and substrate

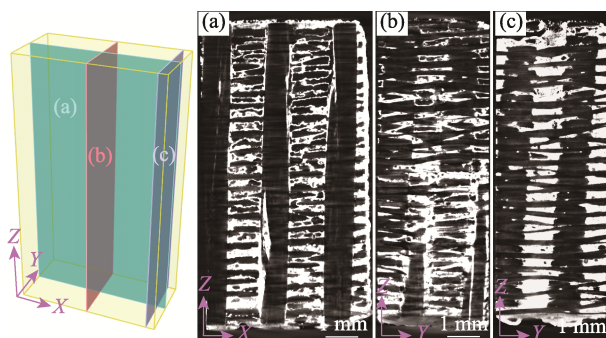


图 2 CHS 的 XRM 图像切片
Fig. 2 XRM image slices of CHS
(a) XZ plane; (b, c) YZ plane

内部各组分体积分数为: 陶瓷基体 27.37%, XY 向纤维 46.09%, Z 向纤维 19.12%, 残余孔隙 7.42%。材料内部 XZ 面和 YZ 面的典型计算机断层扫描(CT)切片如图 3(b)所示, 可以看到沿着渗透方向, 陶瓷基体含量逐渐减少, 残余孔隙逐渐增多。图 3(c)展示了复合材料内部陶瓷基体和残余孔隙的含量随渗透深度的变化曲线。虚线为原始曲线, 其波动源于 CT 数据采集的离散性和分辨率限制; 实线为拟合曲线, 可以明显看出材料内部沿渗透方向基体分布的梯度变化规律。

2.2 CHS 的微观形貌

图 4 显示了 CHS 复合材料内部基体的微观形

貌。可以看出, 靠近入渗端(下端区域)的束间孔隙被填充致密(图 4(a))。高倍观察发现, 基体由亮白色、白色和灰色三相构成, 结合 EDS 与 XRD 分析确定其分别为 HfC 、 $HfSi_2$ 和 SiC 。利用 ImageJ 软件统计并计算出各相的体积分数分别为 52.03%、39.23%和 8.74%(图 4(b))。大量 HfC 晶粒弥散分布于 $HfSi_2$ 中, 岛状 SiC 颗粒零星分布于 $HfSi_2$ 中(图 4(c))。

在远离入渗端(上端)区域, 残留孔隙明显增多, 基体以灰色相 SiC 为主, 并分布在碳基体附近(图 4(d))。此外, 该区域还发现许多浅灰色-白色两相混合交织结构(图 4(e))。放大观察显示该结构为 Si - $HfSi_2$ 两相共晶组织(图 4(f)), 其形成源于富 Si 型 Hf - Si 熔液在冷却过程中的析出^[29]。

进一步对 CHS 复合材料表面涂层进行微观形貌观察, 结果如图 5 所示。涂层中相分布均匀, 存在一些由热应力导致的微裂纹(图 5(a))。涂层由灰色 SiC 相、浅灰色 Si 相、白色 $HfSi_2$ 相和亮白色 HfC 相组成。其中, SiC 相以大颗粒形态密布在整个涂层外表面; Si 和 $HfSi_2$ 的凝固组织分布在 SiC 颗粒间隙; $HfSi_2$ 中还有少量析出的 HfC 晶体(图 5(b))。值得注意的是, SiC 大颗粒表面还分布着许多微纳米半球状 $HfSi_2$ - Si 共晶组织(图 5(c))。图 5(d)显示了涂层截面形貌, 可以看到涂层和基体之间通过化学反应形

成紧密结合, 涂层厚度在 120 μm 左右。高倍图像显示, 涂层内层(位于 SiC 层之下)主要由 HfSi_2 及其间弥散的 HfC , 以及少量 SiC 组成。利用 ImageJ 软件统计, 涂层中 SiC、 HfC 和 HfSi_2 的体积分数分别为 31.53%、41.87%和 26.60%。涂层内层组织结构与材

料内部下端区域基体相一致。这一现象说明, RMI 过程中到达 C/C 预制体上表面并参与化学反应的 HfSi_2 熔体量充足, 但材料内部上端区域仍存在较多残余孔隙, 说明 HfSi_2 熔体不可能通过毛细渗透作用从材料内部渗透到 C/C 预制体上表面。

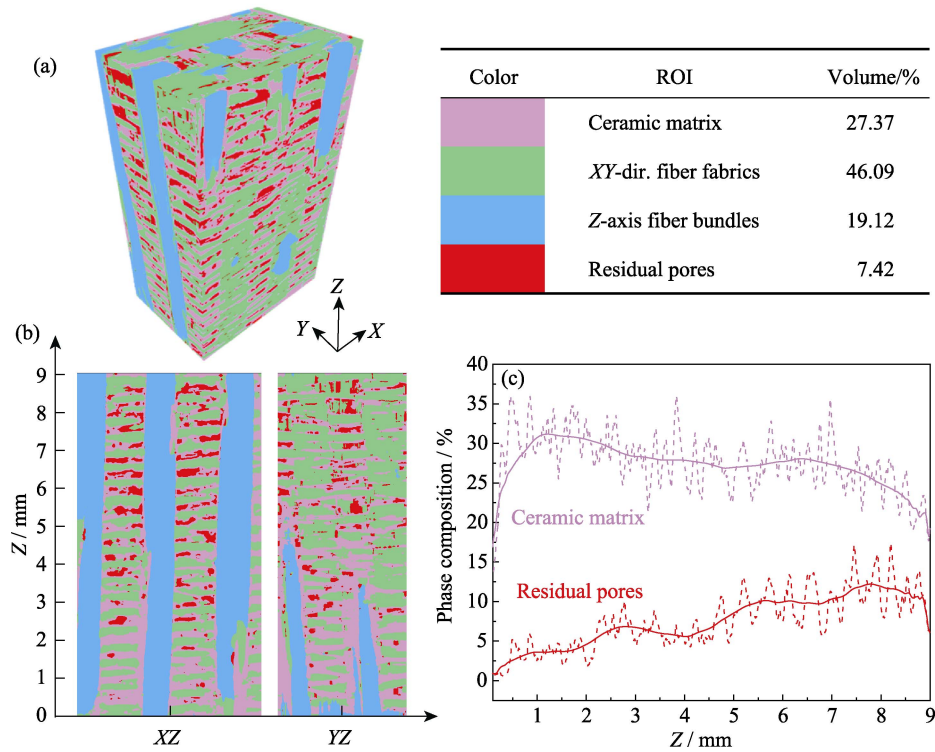


图 3 基于深度学习处理的 CHS 内部的三维 XRM 图像(a)、典型二维图像切片(b), 以及陶瓷基体和残余孔隙的含量随渗透深度的变化曲线(c)

Fig. 3 3D XRM image (a) and typical 2D image slices (b) of CHS processed using deep learning, along with the variation curves of ceramic matrix and residual pore content with penetration depth (c)

Colorful figures are available on website

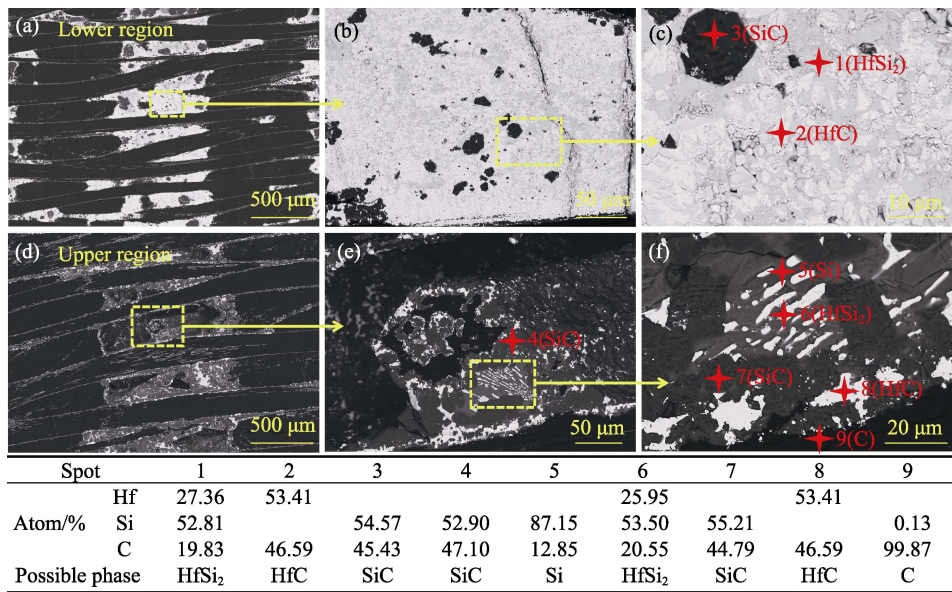


图 4 CHS 内部基体的微观形貌和 EDS 结果

Fig. 4 Microstructure and EDS results of the CHS internal matrix
(a-c) Lower end region; (d-f) Upper end region

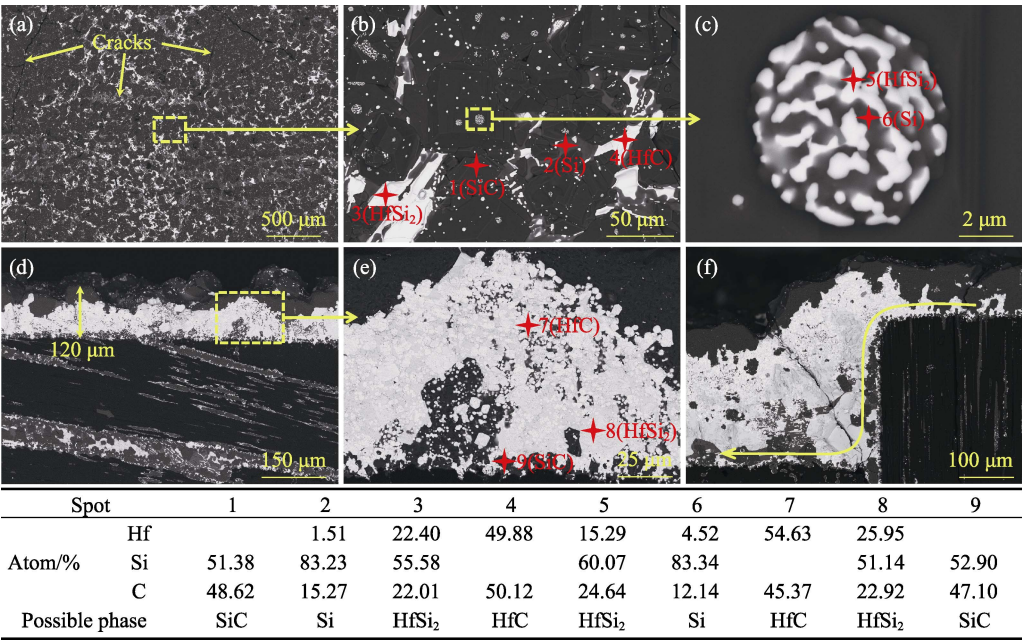


图 5 CHS 上表面涂层的微观形貌及 EDS 结果
Fig. 5 Microstructure and EDS results of the top surface coating on CHS
(a-c) Coating surface; (d-f) Coating cross-section

结合图 2(a, c)观察到的复合材料侧壁有致密涂层且靠近侧壁的基体致密无梯度的现象,可以推测 HfSi₂ 熔体是沿着 C/C 的侧壁向上迁移并到达上表面的。图 5(f)显示了熔体到达 C/C 上表面的铺展现象。

2.3 CHS 的反应形成机制

图 6 展示了 HfC-SiC-HfSi₂ 涂层-基体一体化改性 C/C 复合材料的形成机制。在高温环境下, HfSi₂ 粉体首先熔融成液相,然后在毛细力作用下渗入 C/C 预制体内部。熔体优先填充入渗端的束间孔隙,

碳原子随之扩散进入熔体发生原位反应。如图 7 所示,由于反应 $\text{Hf} + \text{C} \rightarrow \text{HfC}$ 的吉布斯自由能(ΔG)远低于 $\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$,前者在热力学上更易进行,因此熔体中大量析出 HfC 晶粒,同时伴生少量 SiC 晶粒(图 6(a))。该反应大量消耗了熔体中的 Hf 元素,使其转变为富 Si 型 Hf-Si 熔体。该富 Si 型熔体继续向上渗透,但由于毛细室息效应及熔体量的减少, C/C 上端区域的束间孔隙未被完全填充;熔体沿着碳界面浸润,生成以 SiC 为主的陶瓷基体(图 6(b))。残留的富 Si 型 Hf-Si 熔体则在冷却过程中凝固,生成

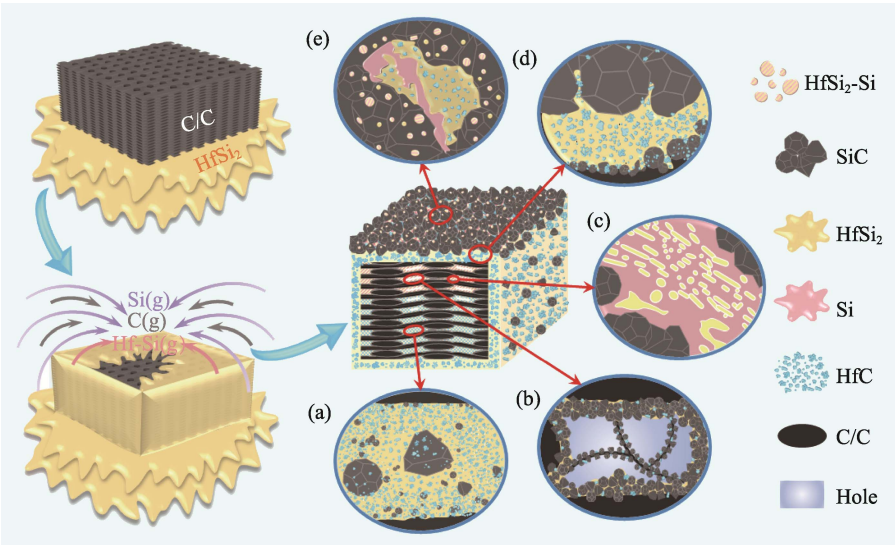


图 6 HfC-SiC-HfSi₂ 涂层-基体一体化改性 C/C 复合材料的形成机制示意图
Fig. 6 Formation mechanism diagram of HfC-SiC-HfSi₂ coating-matrix integrated modified C/C composites

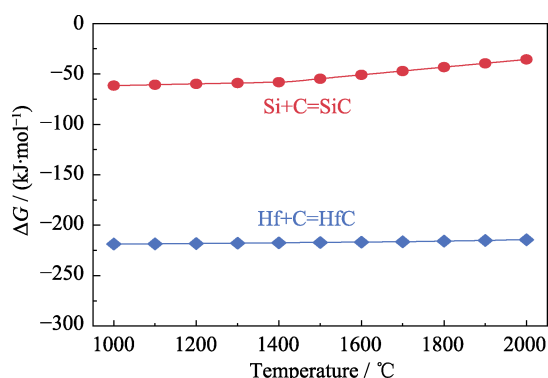


图7 Hf-C、Si-C反应的吉布斯自由能随温度的变化曲线
Fig. 7 Gibbs free energy changes as a function of temperature for the Hf-C and Si-C reactions

Si-HfSi₂ 两相共晶组织(图 6(c))。与此同时, C/C 侧壁上的孔隙和凹槽结构为熔体提供了毛细作用力, 引导其浸润爬升, 抵达上表面后, 熔体与 C/C 浸润并再次引发原位反应, 生成 HfC 和 SiC 晶粒。这些新生成的陶瓷晶粒弥散分布在连续 HfSi₂ 中, 共同构成与基体化学相容、界面结合紧密的涂层内层(图 6(d))。外层 SiC 涂层及其表面 HfSi₂-Si 微纳米共晶半球的形成, 可能与熔体的气相挥发渗透相关^[30-31]。真空高温环境有利于 Hf-Si 熔体的挥发: 高蒸汽压的 Si 元素大量气化为硅蒸气, 低蒸汽压的 Hf 元素也可能以硅化物分子(HfSi_x)形式随硅蒸气共同挥发; 同时 C/C 预制体和石墨坩埚也会释放碳蒸气。因此,

在材料表面空间形成了富含 Si、C、Hf-Si 的多元气相环境, 这些气相物质传输到材料外表面后, 通过异质形核生长成粗大的 SiC 晶粒, 从而构成以 SiC 颗粒为主的涂层外表面。Hf-Si 气相组分则在温度较低的 SiC 颗粒表面冷凝形成微纳米液滴, 并在后续冷却过程中发生共晶凝固, 形成附着于 SiC 颗粒表面的 HfSi₂-Si 共晶半球结构(图 6(e))。

2.4 CHS 的短时烧蚀性能

采用氧乙炔烧蚀试验对 CHS 复合材料的烧蚀性能进行考核。图 8(a)显示了试样烧蚀中心的温度变化曲线, CHS-60、CHS-180 和 CHS-600 的最高烧蚀温度分别达到 2442、2526 和 2500 °C。图 8(b)给出了试样的质量烧蚀率和线烧蚀率。CHS-60、CHS-180 和 CHS-600 的质量烧蚀率分别为 2.61、2.13 和 0.67 mg/s, 线烧蚀率分别为 -3.52、-1.35 和 -0.85 μm/s。质量烧蚀率为正值, 这是由于涂层中 SiC、Si、HfSi₂ 及 HfC 氧化生成的气液产物(SiO₂、SiO、CO、CO₂)挥发流失导致质量减少。线烧蚀率为负值, 则源于表面氧化物形成过程中的体积膨胀使试样整体厚度增加。

烧蚀后试样表面的宏观形貌如图 8(c)所示, 所有试样表面均生成白色氧化层, 烧蚀中心未见明显的烧蚀凹坑, 整体结构保持完整。CHS-60 的表面氧化层结构疏松, 存在孔洞、裂纹及破损。随着烧蚀

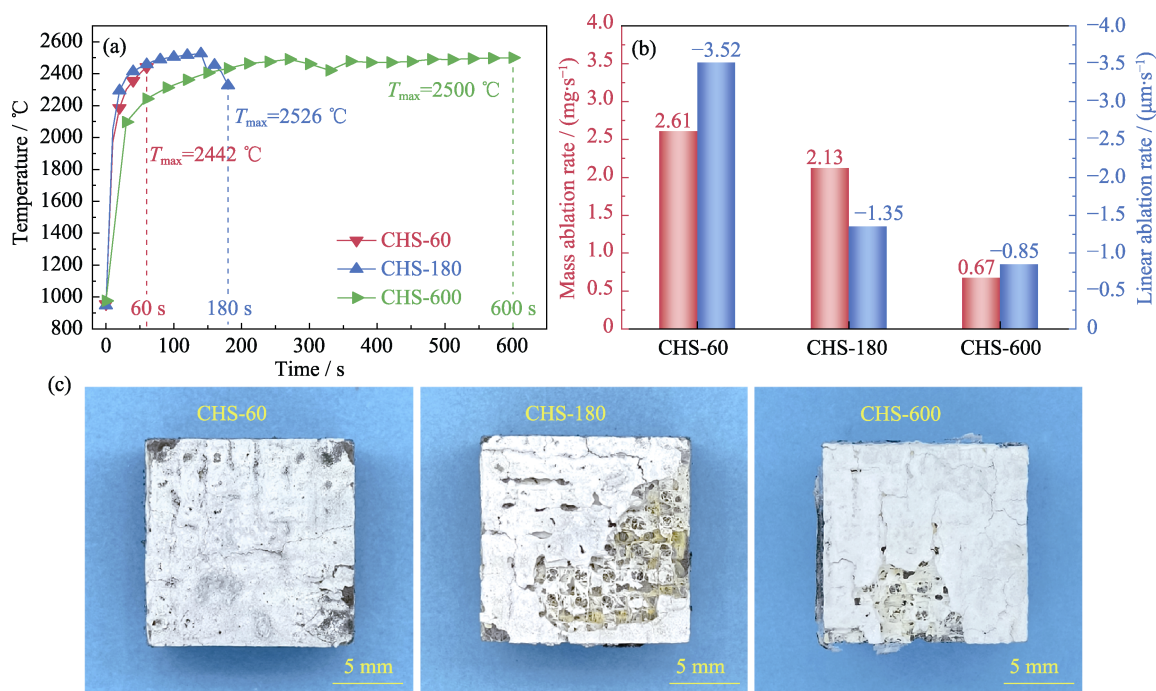


图8 (a)试样烧蚀中心的温度曲线; (b)质量和线性烧蚀率; (c)试样烧蚀后的表面形貌
Fig. 8 (a) Temperature curves at the ablation center of the samples; (b) Mass and linear ablation rates; (c) Surface morphologies of the samples after ablation

温度的提高和烧蚀时间的延长, CHS-180 和 CHS-600 的表面氧化层趋于致密, 但在冷却过程中出现剥落现象。这一方面与氧化层增厚导致降温过程中热失配应力相关, 另一方面与长时间烧蚀下材料内部纤维和基体的氧化相关。

图 9 为烧蚀试样表面的 XRD 图谱。结果显示, 烧蚀表面白色氧化物为 HfO_2 , 来源于涂层中 HfC 和 HfSi_2 的氧化, 并在冷却过程中发生相变转化为单斜相^[5]。CHS-60 的 XRD 图谱中未检测到 SiO_2 衍射峰(图 9(a)), 这可能是由于高温和高速气流作用下试样表面生成的 SiO_2 迅速挥发和冲刷流失。图 9(b) 为局部放大图谱, 图中两个衍射峰分别对应 HfO_2 的 $(\bar{1}11)$ 和 (111) 晶面, 可以看到 CHS-180 和

CHS-600 的衍射峰相比于 CHS-60 整体发生左移。由布拉格公式计算得到 CHS-60、CHS-180、CHS-600 的晶面间距 $d_{(\bar{1}11)}$ 依次为 3.1417、3.1717 和 3.1728 Å, $d_{(111)}$ 依次为 2.8195、2.8434 和 2.8438 Å。CHS-180 和 CHS-600 中 HfO_2 晶面间距均较 CHS-60 有所增大, 表明其晶格发生了膨胀。这可能与 HfO_2 在超高温下的热膨胀行为^[32]及其在快速冷却过程中的非平衡保留效应相关, 具体原因还需要进一步分析。

图 10 展示了烧蚀后试样表面烧蚀中心和边缘区域的微观形貌。CHS-60 的烧蚀中心呈现出沟壑形貌(图 10(a))。这主要由于涂层外表面镶嵌的不规则

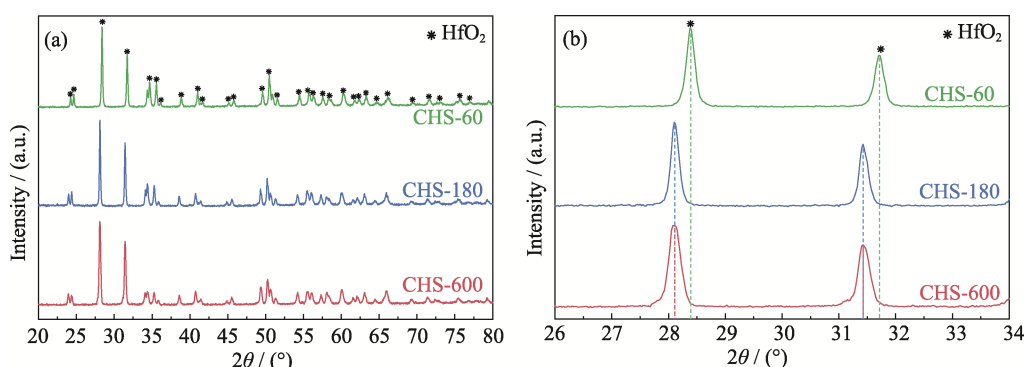


图 9 烧蚀试样表面的 XRD 图谱(a)及 $2\theta=26^\circ\sim34^\circ$ 范围的放大图谱(b)

Fig. 9 XRD patterns of the ablated samples surface (a) and enlarged patterns in the range of $2\theta=26^\circ\sim34^\circ$ (b)

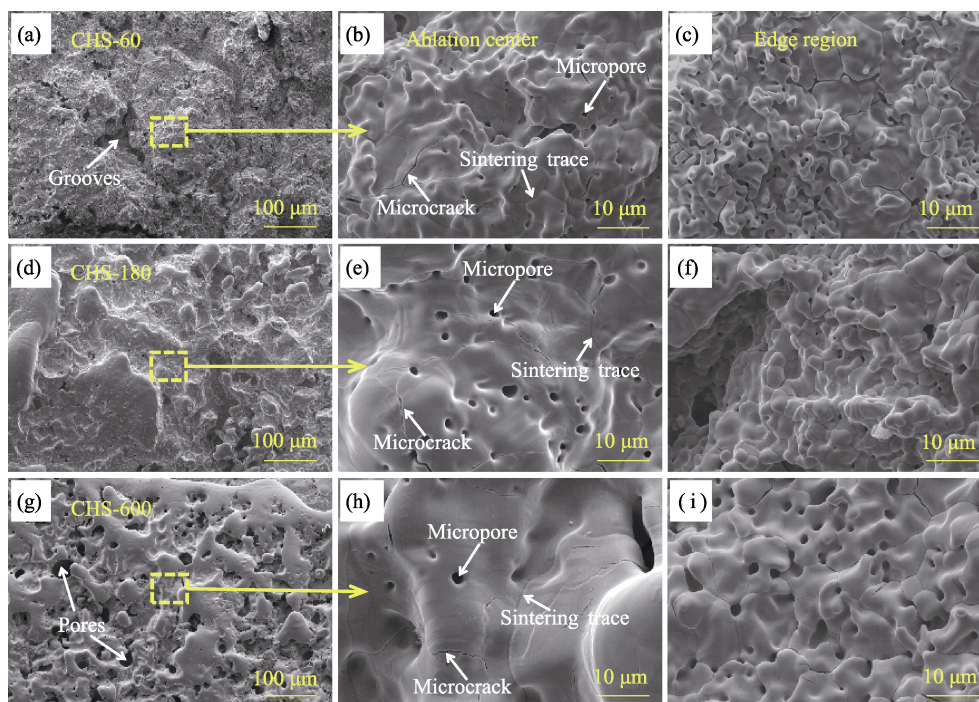


图 10 烧蚀试样表面中心和边缘区域的微观形貌

Fig. 10 Micro-morphologies of the center and edge regions of the ablated samples surface (a-c) CHS-60; (d-f) CHS-180; (g-i) CHS-600

SiC 大颗粒在烧蚀初期发生氧化生成的液相 SiO_2 挥发流失。由于烧蚀时间短, 热量输入有限, 烧结驱动力不足, HfO_2 以固相烧结为主, 晶界处可见较多的微孔(图 10(b))。随着烧蚀时间延长, 持续的热量输入使 HfO_2 表面发生局部熔融, CHS-180 和 CHS-600 的烧蚀中心呈现熔融烧结的特征(图 10(d, g)), 晶粒融合导致晶界微孔明显减少(图 10(e, h))。然而, CHS-600 样品因烧蚀时间明显延长, 涂层内部产生的气相产物总量急剧增加, 气体在黏稠的熔融层内汇合、长大并溢出表面, 形成较大尺寸的圆形气孔(图 10(g))。与烧蚀中心相比, 试样边缘区域温度相对较低, 均以固相烧结为主。随着烧蚀时间延长, 边缘区域 HfO_2 的晶粒尺寸逐渐增大, 晶界依然清晰可见(图 10(c, f, i))。

图 11 为试样烧蚀中心的截面形貌及元素面分布图。可以看出 CHS-60 的表面涂层基本完全氧化, 形成厚度约 $120\ \mu\text{m}$ 的 HfO_2 层, 然而氧化层中的裂纹为氧气扩散提供了通道, 导致其下方基体出现轻微氧化(图 11(a))。随着烧蚀时间延长, CHS-180 的表面 HfO_2 层因烧结而变致密, 其下方基体的氧化程度加深, 陶瓷基体被氧化形成结构疏松的 HfO_2 和玻璃相 SiO_2 , 材料内部 C/C 也发生氧化, 从而在涂层氧化物和基底之间形成宽度约 $780\ \mu\text{m}$ 的带隙, 而高速气流作用容易引起表面氧化层翘曲或剥落(图 11(b))。进一步延长烧蚀时间, CHS-600 的表面 HfO_2 层烧结得更加致密, 同时因基体中 HfO_2 产物的汇聚融合, 其厚度增加至 $180\ \mu\text{m}$ 左右, 但材料内部也进一步氧化(图 11(c))。图 11(a1, b1, c1)分

别展现了图 11(a, b, c)中 Hf、Si、O、C 元素的分布情况。

2.5 CHS 的长时烧蚀性能

为进一步评估 CHS 复合材料在更长时间下的抗烧蚀性能, 对其进行长达 3540 s 的氧乙炔烧蚀考核。试样命名为 CHS-3540, 其烧蚀中心温度曲线如图 12 所示, 烧蚀温度持续稳定在 $2500\ ^\circ\text{C}$ 以上, 最高可达 $2602\ ^\circ\text{C}$ 。图 12(a, b)分别展示了烧蚀进行中及烧蚀结束后试样及石墨夹具的状态。经计算, CHS-3540 的质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 $0.628\ \text{mg/s}$ 和 $0.118\ \mu\text{m/s}$ 。

图 13 为 CHS-3540 烧蚀表面的 XRD 图谱。烧蚀冷却后试样表面宏观形貌如图 14(a)所示, 试样结构保持完整, 烧蚀表面平坦无凹坑。由于烧蚀结束时瞬间的急剧热冲击, 试样表面大面积白色氧化层发生剥离, 裸露出浅黄色表面, XRD 分析表明其物相为 HfO_2 和 SiO_2 。根据烧蚀焰流与试样的相对位置, 可判定氧化层未剥离区域为烧蚀中心。此外, 试样表面分布若干黑色小孔洞, 其位置与材料内部 Z 向纤维束相对应。这是由于纤维束内部孔隙狭小, 在制备过程中引入的陶瓷相较少, 在烧蚀环境下, 这些位点被优先氧化侵蚀。

试样表面烧蚀过渡区和边缘区的微观结构存在差异。过渡区氧化层主要由大量固相烧结的 HfO_2 及少量填充于晶间的玻璃相 SiO_2 组成(图 14(b))。而在边缘区, 除 HfO_2 与 SiO_2 外, 还存在 HfSiO_4 过渡相(图 14(c)), 该相来源于高温下 SiO_2 和 HfO_2 的化学反应^[33]。在高温与高速焰流冲刷的烧蚀过渡区,

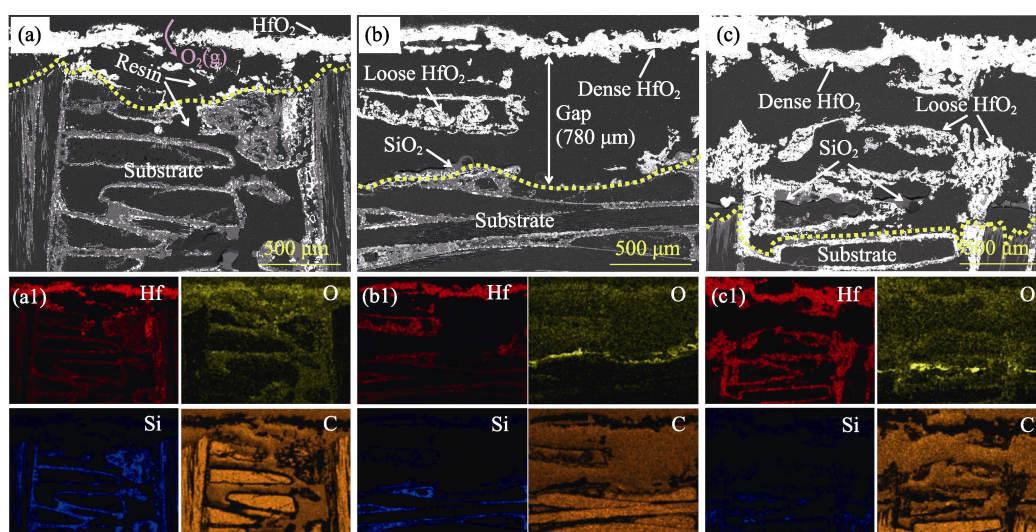


图 11 试样烧蚀中心截面的微观形貌及 EDS 元素面分布图

Fig. 11 Micro-morphologies and EDS elemental mappings of the cross-section at the ablation center of the samples (a, a1) CHS-60; (b, b1) CHS-180; (c, c1) CHS-600

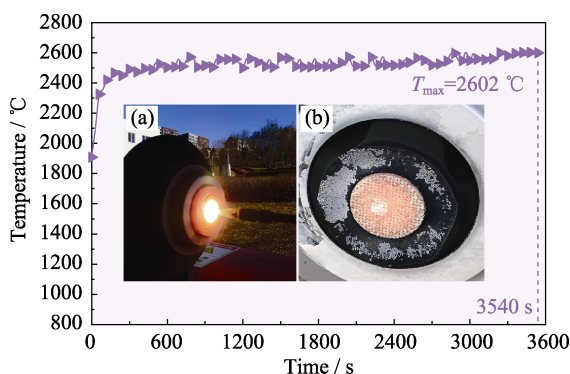


图 12 CHS-3540 的烧蚀中心温度曲线及试样和石墨夹具在烧蚀过程中(a)和烧蚀停止后(b)的状态图

Fig. 12 Temperature curve at the ablation center of CHS-3540 and state diagrams of the sample and graphite fixture during (a) and after (b) ablation

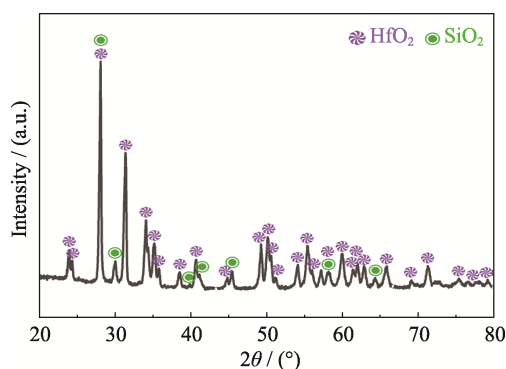


图 13 CHS-3540 烧蚀表面的 XRD 图谱

Fig. 13 XRD pattern of the CHS-3540 ablation surface

玻璃相 SiO_2 的挥发速率高于其生成速率, 无法稳定存在并与 HfO_2 充分反应。而在温度相对较低、氧分压较高的边缘区, SiO_2 生成量较多且挥发速率减缓, 为 HfSiO_4 的生成提供了充足的反应物与适宜的反应动力学条件。

图 14(d)展示了烧蚀中心残余氧化层的微观形貌, 可以发现氧化层外表面在极端高温下熔融烧结, 形成连续致密的 HfO_2 阻挡层(图 14(e))。下层则是由固相烧结主导形成的 HfO_2 三维网络骨架结构(图 14(f)), 此结构在保持氧化物骨架强度的同时, 为内部气相产物的逸出提供了通道。图 14(g)为去除中心氧化层后试样的截面形貌, 烧蚀中心呈现约 1 mm 的凹陷, 表明该区域的氧化程度略高于过渡区与边缘区。图中红色虚线以下区域, 纤维与基体均未被氧化, 结构完好, 表明本工作制备的材料在超高温环境下具有出色的长时间抗烧蚀性能。

图 15 比较了本工作制备的 CHS 复合材料与文献报道的类似材料的线烧蚀率, 所引文献均采用氧乙炔焰考核, 烧蚀温度约为 2500 °C 或火焰温度高达 3000 °C [18, 20, 22-23, 25-26, 34-44]。从图中可以看到, 本工作制备的 CHS 复合材料在超高温(2500 °C)下的烧蚀时间突破 3000 s, 且所有考核试样的线烧蚀率均处于极低水平, 表明该材料具备良好的高温抗氧化烧蚀能力。

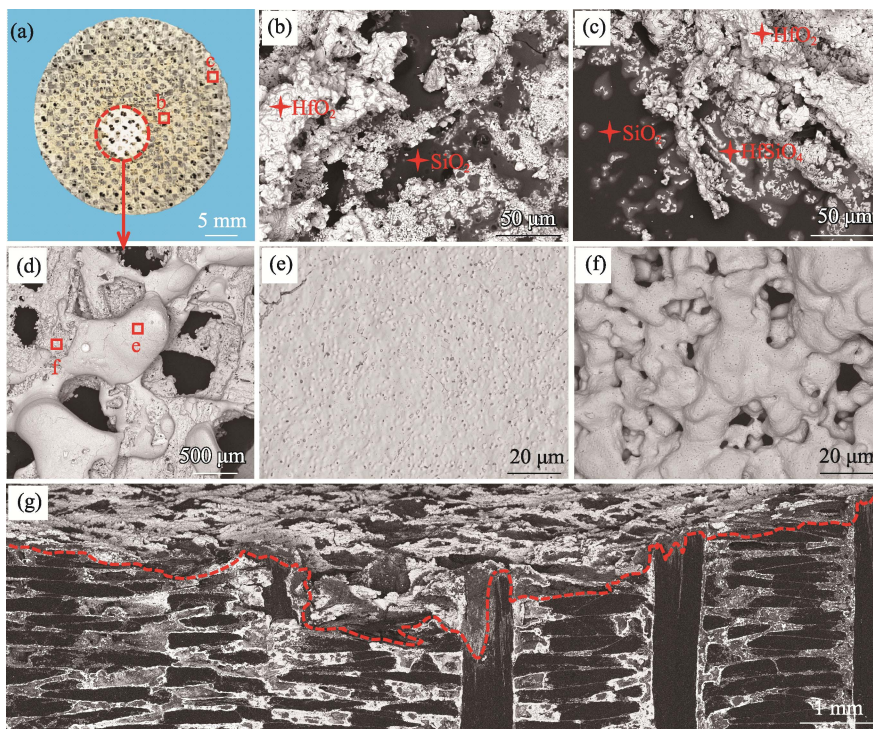


图 14 CHS-3540 烧蚀后的表面宏观形貌(a)和微观形貌(b~g)

Fig. 14 Macroscopic morphology (a) and microstructures (b-g) of CHS-3540 after ablation
(b) Transition region; (c) Edge region; (d-f) HfO_2 layer at ablation center; (g) Cross-section

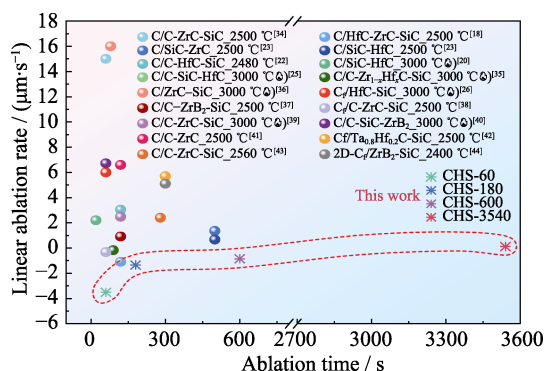


图15 本工作与相关文献报道的线烧蚀率的比较^[18, 20, 22-23, 25-26, 34-44]

Fig. 15 Comparison of line ablation rates between this work and related literature^[18, 20, 22-23, 25-26, 34-44]

Colorful figure is available on website

3 结论

本工作采用非包埋的 RMI 法实现了 Hf-Si 基涂层-基体一体化改性 C/C 复合材料的快速制备。该材料表面涂层由外层大颗粒 SiC 及附着其表面的 HfSi₂-Si 微纳米共晶半球, 以及内层 HfC-SiC-HfSi₂ 构成, 涂层连续致密, 厚度约为 120 μm。材料内部基体沿渗透方向呈梯度分布: 靠近入渗端致密且以 HfC-HfSi₂ 基体为主, 远离入渗端多孔且以 SiC 基体和 HfSi₂-Si 两相共晶组织为主。该涂层-基体一体化结构的形成是熔体渗透-反应与气相渗透-沉积协同作用的结果。氧乙炔烧蚀考核表明, 该复合材料具有优异的抗烧蚀性能: 在 2500 °C 下烧蚀 3540 s 后, 其质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 0.628 mg/s 和 0.118 μm/s。材料优异的抗烧蚀性能可归因于材料表面多组元涂层协同氧化形成的连续致密 HfO₂ 保护层, 以及涂层下方基体氧化生成的 HfO₂-SiO₂-HfSiO₄ 多相混合氧化物层, 两者共同作用, 有效抑制氧气向内扩散, 从而显著延缓复合材料内部基体的氧化烧蚀进程。

参考文献:

- [1] ZENG Y, WANG D, XIONG X, *et al.* Ablation-resistant carbide Zr_{0.8}Ti_{0.2}C_{0.74}B_{0.26} for oxidizing environments up to 3,000 °C. *Nature Communications*, 2017, **8**: 15836.
- [2] 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.
- [3] PADTURE N P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion. *Nature Materials*, 2016, **15**(8): 804.
- [4] 陈玉峰, 洪长青, 胡成龙, 等. 空天飞行器用热防护陶瓷材料. 现代技术陶瓷, 2017, **38**(5): 311.

- [5] ARAI Y, INOUE R, GOTO K, *et al.* Carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic matrix composites: a review. *Ceramics International*, 2019, **45**(12): 14481.
- [6] ZHU S, ZHANG G, BAO Y, *et al.* Progress in preparation and ablation resistance of ultra-high-temperature ceramics modified C/C composites for extreme environment. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2023, **62**(1): 20220276.
- [7] NI D, CHENG Y, ZHANG J, *et al.* Advances in ultra-high temperature ceramics, composites, and coatings. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, **11**(1): 1.
- [8] PARK S J. Carbon/carbon composites//PARK S J. Carbon fibers. Singapore: Springer Singapore, 2018: 279.
- [9] ZHANG J P, QU J L, FU Q G. Ablation behavior of nose-shaped HfB₂-SiC modified carbon/carbon composites exposed to oxyacetylene torch. *Corrosion Science*, 2019, **151**: 87.
- [10] JIN X, FAN X, LU C, *et al.* Advances in oxidation and ablation resistance of high and ultra-high temperature ceramics modified or coated carbon/carbon composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(1): 1.
- [11] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environments. *Scripta Materialia*, 2017, **129**: 94.
- [12] ZHANG X H, WANG Y M, CHENG Y, *et al.* Research progress on ultra-high temperature ceramic composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(6): 571.
- [13] WYATT B C, NEMANI S K, HILMAS G E, *et al.* Ultra-high temperature ceramics for extreme environments. *Nature Reviews Materials*, 2023, **9**: 773.
- [14] LI X X, FU Q G, WEN Z H, *et al.* Research progress on ultra-high temperature ceramic structural materials for extreme environments. *Journal of Inorganic Materials*, 2025, **40**(10): 1045.
- [15] LIU Z, WANG Y, XIONG X, *et al.* Microstructure and ablation behavior of C/C-SiC-(Zr,Hf_{1-x})C composites prepared by reactive melt infiltration method. *Materials*, 2023, **16**(5): 2120.
- [16] JIAO X, TAN Q, HE Q, *et al.* Cyclic ablation behavior of mullite-modified C/C-HfC-SiC composites under an oxyacetylene flame at about 2400 °C. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**(10): 4309.
- [17] WANG Y L, XIONG X, ZHAO X J, *et al.* Structural evolution and ablation mechanism of a hafnium carbide coating on a C/C composite in an oxyacetylene torch environment. *Corrosion Science*, 2012, **61**: 156.
- [18] CHEN Y, SUN W, XIONG X, *et al.* Microstructure, thermophysical properties, and ablation resistance of C/HfC-ZrC-SiC composites. *Ceramics International*, 2019, **45**(4): 4685.
- [19] VERDON C, SZWEDEK O, ALLEMAND A, *et al.* High temperature oxidation of two- and three-dimensional hafnium carbide and silicon carbide coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, **34**(4): 879.
- [20] 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. *Ceramics International*, 2017, **43**(18): 16114.
- [21] CHEN B W, NI D W, WANG J X, *et al.* Ablation behavior of C/ZrC-SiC-based composites fabricated by an improved reactive melt infiltration. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(15): 4617.
- [22] LIU Z, FU Q, SHI H, *et al.* Comparative study of microstructure and ablation behaviour of C/C-HfC-SiC composites prepared under two different conditions. *Materials Characterization*, 2022,

- 194: 112467.
- [23] ZHAO R, PANG S, 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.
- [24] KOU S, MAO Y, MA J, *et al.* Microstructure evolution and properties of Hf/Zr-based UHTCs modified C/C composites prepared by reactive melt infiltration method. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44(6)**: 3610.
- [25] YAN M, LI H, FU Q, *et al.* Ablative property of C/C-SiC-HfC composites prepared via precursor infiltration and pyrolysis under 3,000 °C oxyacetylene torch. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2014, **27(6)**: 981.
- [26] YAN C, LIU R, ZHA B, *et al.* Fabrication and properties of 3-dimensional 4-directional C_f/HfC-SiC composites by precursor impregnation and pyrolysis process. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **739**: 955.
- [27] ZHANG J, XIN Y, WANG R, *et al.* Ablation behaviour 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.
- [28] ZHANG M, HU D, FU Q. Ablation resistant behavior of silicide modified HfB₂-SiC coating on graphite by spark plasma sintering: role of MeSi₂ addition. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44(11)**: 6286.
- [29] GIGLOTTI J C J, NUNES C A, SUZUKI P A, *et al.* Evaluation of phase equilibria involving the liquid phase in the Hf-Si system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2014, **35(5)**: 622.
- [30] ZHOU L, FU Q, HU D, *et al.* Oxidation protective SiC-Si coating for carbon/carbon composites by gaseous silicon infiltration and pack cementation: a comparative investigation. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(1)**: 194.
- [31] HOU J Q, CHEN R C, ZENG Y Y, *et al.* Thermal shock and ablation resistance of SiC coating repaired by gaseous silicon infiltration. *Journal of Inorganic Materials*, 2025, **40(2)**: 168.
- [32] HAGGERTY R P, SARIN P, APOSTOLOV Z D, *et al.* Thermal expansion of HfO₂ and ZrO₂. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, **97(7)**: 2213.
- [33] WANG P, LI H, SUN J, *et al.* The effect of HfB₂ content on the oxidation and thermal shock resistance of SiC coating. *Surface and Coatings Technology*, 2018, **339**: 124.
- [34] SHEN Y, SUN W, XU Y, *et al.* Structural characteristics and ablative behavior of YF₃ modified C/C-ZrC-SiC composites and their preparation by molten salt assisted reactive melt infiltration. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43(4)**: 1303.
- [35] JIAO X, HE Q, QING M, *et al.* Ablation behavior of C/C-Zr_{1-x}Hf_xC-SiC composites under an oxyacetylene flame at above 2500 °C. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, **24**: 3235.
- [36] YAN C, LIU R, CAO Y, *et al.* Ablation behavior and mechanism of C/ZrC, C/ZrC-SiC and C/SiC composites fabricated by polymer infiltration and pyrolysis process. *Corrosion Science*, 2014, **86**: 131.
- [37] RAN L P, RAO F, PENG K, *et al.* Preparation and properties of C/C-ZrB₂-SiC composites by high-solid-loading slurry impregnation and polymer infiltration and pyrolysis (PIP). *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, **29(10)**: 2141.
- [38] CHANG Y, SUN W, XIONG X, *et al.* Microstructure and ablation behaviors of a novel gradient C/C-ZrC-SiC composite fabricated by an improved reactive melt infiltration. *Ceramics International*, 2016, **42(15)**: 16906.
- [39] XIE J, LI K, LI H, *et al.* Ablation behavior and mechanism of C/C-ZrC-SiC composites under an oxyacetylene torch at 3000 °C. *Ceramics International*, 2013, **39(4)**: 4171.
- [40] LIU Y, FU Q, WANG B, *et al.* The ablation behavior and mechanical property of C/C-SiC-ZrB₂ composites fabricated by reactive melt infiltration. *Ceramics International*, 2017, **43(8)**: 6138.
- [41] LI K, XIE J, LI H, *et al.* Ablative and mechanical properties of C/C-ZrC composites prepared by precursor infiltration and pyrolysis process. *Journal of Materials Science and Technology*, 2015, **31(1)**: 77.
- [42] ZOU X, NI D, CHEN B, *et al.* Ablation behavior and mechanisms of 3D-C_f/Ta_{0.8}Hf_{0.2}C-SiC composite at temperatures up to 2500 °C. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43(4)**: 1284.
- [43] ZHONG L, GUO L, WANG C, *et al.* Preparation and long-term ablation behavior of C_f-reinforced ZrC-SiC coated C/C-ZrC-SiC composite. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44(2)**: 693.
- [44] CHEN B W, NI D W, LIAO C J, *et al.* Long-term ablation behavior and mechanisms of 2D-C_f/ZrB₂-SiC composites at temperatures up to 2400 °C. *Corrosion Science*, 2020, **177**: 108967.