

注射辅助真空浸渍制备 $C_f/C-ZrB_2$ 复合材料性能及其各向异性蒋 宁^{1,2}, 邹 冀^{1,2}, 刘晶晶³, 王为民^{1,2}, 傅正义^{1,2}

(1. 武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学, 襄阳示范区湖北隆中实验室, 湖北 襄阳 441000; 3. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘 要: 注射辅助真空浸渍(IVI)作为连续碳纤维增强 ZrB_2 基复合材料制备的新型工艺, 具有短周期、低成本和低制备温度等优点, 本工作对比分析了以针刺毡为预制体, 经 IVI 工艺制备的 $C_f/C-ZrB_2$ 复合材料及其经化学气相渗透(CVI)增碳处理后的显微结构, 并在 5 个特征方向(0° 、 30° 、 45° 、 60° 和 90°)进行取样以研究材料压缩性能和导热性能的各向异性。结果表明: $C_f/C-ZrB_2$ 复合材料中存在分布不均匀的孔隙, 主要集中在纤维束内及纤维层间区域。压缩性能测试显示材料具有明显各向异性, 0° 和 90° 试样表现出较高的杨氏模量[(2.52 ± 0.99) GPa, (3.80 ± 1.03) GPa]和抗压强度[(41.62 ± 9.60) MPa, (41.50 ± 5.18) MPa]; 60° 试样表现出最低的杨氏模量(0.41 ± 0.08) GPa 和抗压强度(8.47 ± 1.44) MPa; 所有试样断裂后均保持一定残余强度。在导热性能测试中, 90° 试样的热扩散系数(25°C , $1.40\text{ mm}^2/\text{s}$)和热导率(25°C , $1.57\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)最高, 0° 试样的热扩散系数(25°C , $0.84\text{ mm}^2/\text{s}$)最低。在 CVI 增碳过程中, 热解碳通过柱状生长形成球冠结构, 并团聚融合为层状沉积层, 实现部分孔隙填充。CVI 处理显著提升了材料的压缩性能, 90° 试样的抗压强度高达(155.98 ± 39.22) MPa, 但 45° 、 60° 和 90° 试样出现脆性断裂模式。热解碳的填充在提升导热性能方面具有显著效果, 同时降低了热导率各向异性。

关键词: 碳纤维增强碳-二硼化锆多相复合材料; 针刺型碳纤维; 注射辅助真空浸渍; 显微结构; 压缩性能; 导热性能; 各向异性

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)06-2091-11

网络出版时间: 2026-05-12



ZrB_2 因高熔点、耐烧蚀的特性成为高超声速飞行器中热防护系统的重要候选材料, 但作为陶瓷材料, 本征脆性和抗热震性差等缺点严重制约 ZrB_2 的实际应用。为突破这一困境, 添加高强度高熔点的连续碳纤维制备 C_f/ZrB_2 复合材料成为一种极具前景的解决方案^[1-4]。在 C_f/ZrB_2 复合材料中, 碳纤维的长度与含量是决定材料性能的关键因素, 针刺织物作为一种连续纤维结构, 因其制备成本低廉、设计灵活度高的独特优势而脱颖而出^[5-7]。

目前, 在以针刺织物为纤维增强体的 C_f/ZrB_2 复合材料制备技术中, 压力烧结法和反应熔渗法存在设备要求高与纤维经高温烧结会产生热损伤等缺陷, 而先驱体浸渍裂解法和浆料浸渍法则面临工艺周期冗长以及浸渍深度有限等问题^[8-11]。新型注射辅助真空浸渍(IVI)作为浆料浸渍法的创新发展, 具有低温制备、低成本与短周期等优势, 为解决上

述技术难题提供了有效途径^[12]。Baker 等^[13]通过 IVI 法成功制备了 $C_f/C-HfB_2$ 复合材料, 该工艺相比于浆料浸渍工艺制备时间减少了 66%, 经化学气相渗透(CVI)处理后, 所获得的 $C_f/C-HfB_2$ 复合材料的剪切强度达到(28.8 ± 5.0) MPa, 弯曲强度达到(121 ± 18) MPa。Galizia 等^[14]通过注射和 CVI 的复合工艺制备 $C_f/ZrB_2-SiC-Y_2O_3$ 复合材料, 结果表明, 材料在室温下的抗弯强度为(167 ± 86) MPa。Hu 等^[15]采用 IVI 结合热压工艺制备的 $C_f/ZrC-SiC$ 复合材料弯曲强度为(177 ± 8) MPa。Liu 等^[16]通过纯 IVI 工艺制备出 C_f/ZrB_2 复合材料并对水平和竖直 2 种方向进行测试, 其中, 水平方向样品表现出更高的抗压强度(60.77 ± 20.30) MPa 和模量(4.71 ± 1.64) GPa, 而竖直方向样品具有更大的压缩应变 $5.55\% \pm 1.49\%$ 及良好的回弹性能。Li 等^[17]结合 IVI 和抽滤工艺成功制备出抗压强度为(8.02 ± 3.6) MPa 的 C_f/ZrB_2-SiC 复合材

收稿日期: 2025-06-21。 修订日期: 2025-07-13。

基金项目: 国家自然科学基金(52332003); 湖北省自然科学基金(杰出青年学者 2022CFA042)。

第一作者: 蒋 宁(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 邹 冀(1983—), 男, 研究员。

Received date: 2025-06-21. Revised date: 2025-07-13.

First author: JIANG Ning (2000—), male, Master candidate.

E-mail: 1591126441@qq.com

Correspondent author: ZOU Ji (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: ji.zou@whut.edu.cn

料,并辅助 CVI 工艺将其提高到 (106.78 ± 10.53) MPa。Rubio 等^[18]通过 IVI 和 CVI 的复合工艺制备 C_f -HfB₂ 复合材料,发现在竖直方向的抗压强度 (195.30 ± 12.80) MPa 与水平方向 (190.39 ± 22.22) MPa 相近,但竖直方向的压缩模量 (23.42 ± 1.22) GPa 显著高于水平方向 (11.81 ± 1.00) GPa,且两个方向的失效模式存在明显差异。然而,上述研究主要关注材料的宏观力学和抗烧蚀氧化性能,对连续纤维预制体的引入导致复合材料在不同方向上存在的性能异性的特征关注较少^[19–22]。理解这些方向的复合材料的性能差别,对其在实际工况下的设计和应用是必要的。

本工作采用 IVI 法制备针刺型碳纤维增强 ZrB₂ 基复合材料;同时,为进一步提高材料致密度,对该材料进行了 CVI 增碳处理;并在 CVI 前后的 5 个特征方向上取样,以研究纤维排列方向对复合材料压缩性能和导热性能各向异性的影响。

1 实验

1.1 $C_f/C-ZrB_2$ 复合材料的制备

先将 ZrB₂ 粉末(纯度为 99.80%,质量分数,粒径为 3~5 μm ,北京科技有限公司)、液态热固型酚醛树脂[残碳率为 52% (质量分数),河南铂润铸造材料有限公司]和丙酮(纯度为 99.50%,国药集团)放入混料罐中辊式混料 12 h,其中球料比为 1.0:1.5,转速为 220 r/min,制备出 20% (体积分数)固含量的陶瓷-酚醛树脂浆料。利用注射器将浆料注入至尺寸

为 20 mm×20 mm×20 mm 的针刺型碳纤维预制体(0.45 g/cm³,南京玻璃纤维研究设计院有限公司)中,随后将注射完成的坯体浸没在浆料中并放置在真空消泡器中真空浸渍处理 30 min,并在 110 °C 烘箱中干燥 24 h 后置于 800 °C 气氛管式炉中,在流动氩气气氛中进行 2 h 裂解处理,最后重复一次真空浸渍、干燥和裂解过程得到 $C_f/C-ZrB_2$ 复合材料。

1.2 $C_f/C-ZrB_2$ 复合材料 CVI 增碳

为提高材料致密度,将制得的 $C_f/C-ZrB_2$ 复合材料坯体置于沉积炉(ZRHC-160C,沈阳三特真空科技有限公司)中进行增碳处理,以甲烷(纯度为 99.9%,淄博顺诚化工有限公司)为碳源,氩气(纯度为 99.999%,武汉纽瑞德特种气体有限公司)为保护气和稀释气,在 10 kPa 低压气氛和 1000 °C 条件下持续沉积 144 h 得到 CVI- $C_f/C-ZrB_2$ 复合材料。根据各步骤样品质量增加情况,可计算得到复合材料中各组分体积含量,如表 1 所示。

1.3 $C_f/C-ZrB_2$ 复合材料显微结构、力学性能和导热性能分析

为研究材料的各向异性,以纤维编织层 X-Y 平面为基准,对材料进行不同角度(如图 1 所示)加工,得到尺寸为 10 mm×10 mm×15 mm 和 10 mm×10 mm×1 mm 的样品,分别用于测试材料压缩性能和热导率。未 CVI 增碳处理的样品命名为 Z0、Z30、Z45、Z60 和 Z90;经 CVI 增碳处理的样品命名为 Z0C、Z30C、Z45C、Z60C 和 Z90C,分别对应 0°、30°、45°、60°和 90°切割成的样品。

表 1 CVI- $C_f/C-ZrB_2$ 复合材料中各组分含量

Table 1 Content of each component of CVI- $C_f/C-ZrB_2$ composites

Component	C_f	ZrB ₂	Resin carbon	Pyrolytic carbon	Porosity
Volume fraction/%	20.49±1.06	15.45±0.73	20.02±0.75	17.16±3.32	26.87±4.37

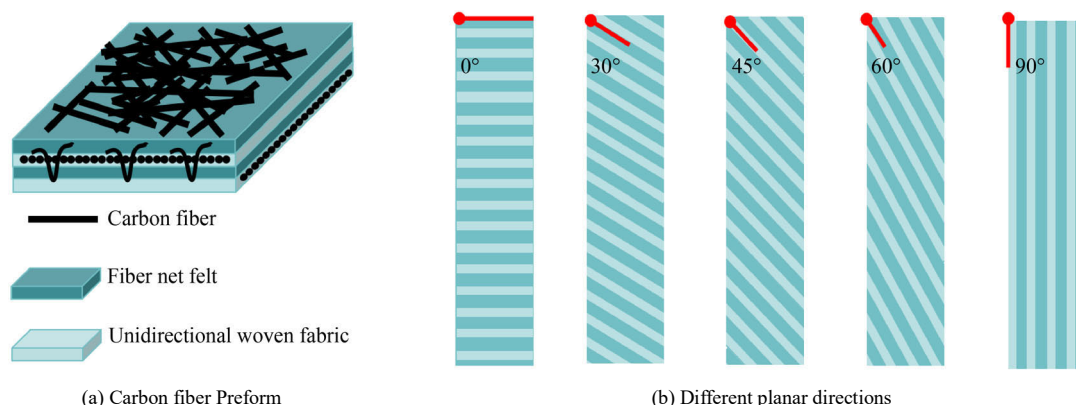


图 1 碳纤维预制体和 $C_f/C-ZrB_2$ 复合材料沿不同方向切割的示意图

Fig. 1 Schematic diagram showing carbon fiber preform and cutting illustration of $C_f/C-ZrB_2$ composite along different planar directions

1.4 样品表征

采用超景深光学显微镜(VHX-7100, 日本 Keyence 公司)对材料抛光面和压缩断裂后的宏观形貌进行表征。利用场发射扫描电子显微镜(SU8230, 日本 Hitachi 公司)对材料的显微结构进行分析。通过万能力学性能试验机(34TM-30, 美国 Instron 公司)测试材料的压缩性能, 加载位移速率设置为 0.5 mm/min, 线性位移传感器(LVDT)精确记录真实应变, 杨氏模量、压缩强度和压缩应力-应变曲线均由仪器内置软件自动计算并导出。通过激光热导仪(LFA467, 德国耐驰公司)分别在 25 °C 及 100~900 °C 之间(以 100 °C 为间隔)共 10 个温度点对材料的热扩散系数进行测试, 复合材料中各组分的比热容数据通过 FactSage 软件获得, 材料比热容和热导率根据式(1)和式(2)计算。

$$C_p = \sum \omega_i C_{pi} \quad (1)$$

$$\kappa = \alpha \rho C_p \quad (2)$$

式中: C_p 为比热容; ω_i 为材料中 i 组分的质量分数; C_{pi} 为材料中 i 组分的比热容; κ 为热导率; α 为热扩散系数; ρ 为密度。

2 结果与讨论

2.1 C_f/C-ZrB₂ 复合材料的宏观结构和束间孔隙特征

图 2 为经注射浸渍裂解制备 C_f/C-ZrB₂ 复合材料的光学显微镜照片。由图 2a 可见, 在 X-Y 水平截面中可见纤维编织层及网胎层的清晰结构, 在编织层(图 2b)中纤维束呈现定向排列, 孔隙数量较少。相比之下, 网胎层(图 2c)中因短纤维无序排布, 其孔隙呈现随机分布特征。在 X-Y 竖直截面(图 2d)中观察到针刺纤维束实现纤维层间互联, 但纤维层间(图 2f)存在连续贯通的狭长孔隙, 而对竖直截面的针刺区域的局部放大(图 2e)可见针刺纤维束阻断层间孔隙贯通。

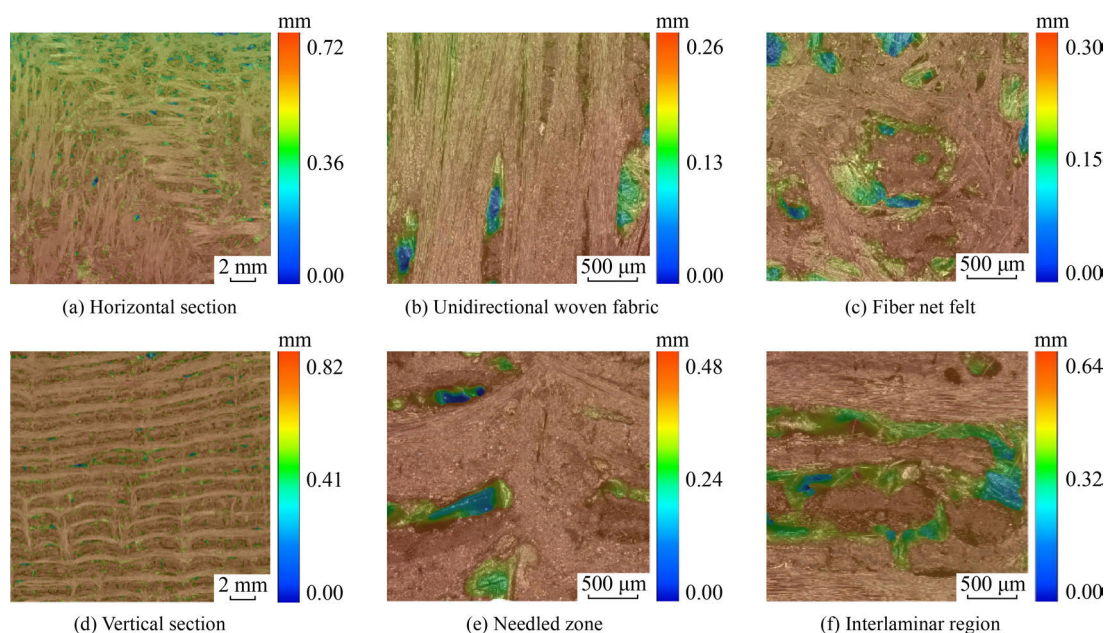


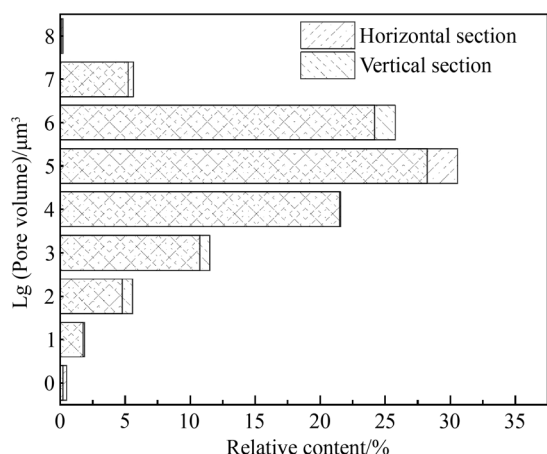
图 2 C_f/C-ZrB₂ 复合材料光学显微镜照片

Fig. 2 Optical micrographs of the C_f/C-ZrB₂ composite

图 3 为 C_f/C-ZrB₂ 复合材料截面孔隙分布图。由图 3 可见, 孔隙分布呈现显著空间异质性, 大部分孔隙体积集中在 $10^4 \sim 10^6 \mu\text{m}^3$ 之间, 尤其在 $10^5 \mu\text{m}^3$ 附近最高, 尽管 2 种截面(竖直与水平)的孔隙分布显示出整体相似性, 但在特定体积区间存在差异: 在竖直截面中, $10^6 \mu\text{m}^3$ 量级孔隙的占比高于水平截面; 而 $10^5 \mu\text{m}^3$ 量级孔隙则呈现相反趋势。这说明大孔隙更易存于纤维层间区域, 而水平截面中的孔隙偏小的原因是部分孔隙隐藏在纤维编织层之下。孔

隙易存在于纤维层间的原因有两方面: 一是浆料受纤维阻碍导致渗透不足, 且更容易沿着网胎层和穿刺的空隙分布; 二是浆料固化过程中产生的体积收缩。

CVI 的增密处理后, 约 17.16% 的内部孔隙被热解碳填充(表 1), 材料密度由 1.8 g/cm^3 提高至 2.1 g/cm^3 , 但由于甲烷在预制体内扩散和热解碳在复合材料表面的沉积存在竞争关系, 材料并未完全实现致密(图 4a)。受纤维集束效应的阻碍及小孔隙高比表面

图3 C/C-ZrB₂ 复合材料截面孔隙分布Fig. 3 Pore size distributions in the cross-section of the C/C-ZrB₂ composite

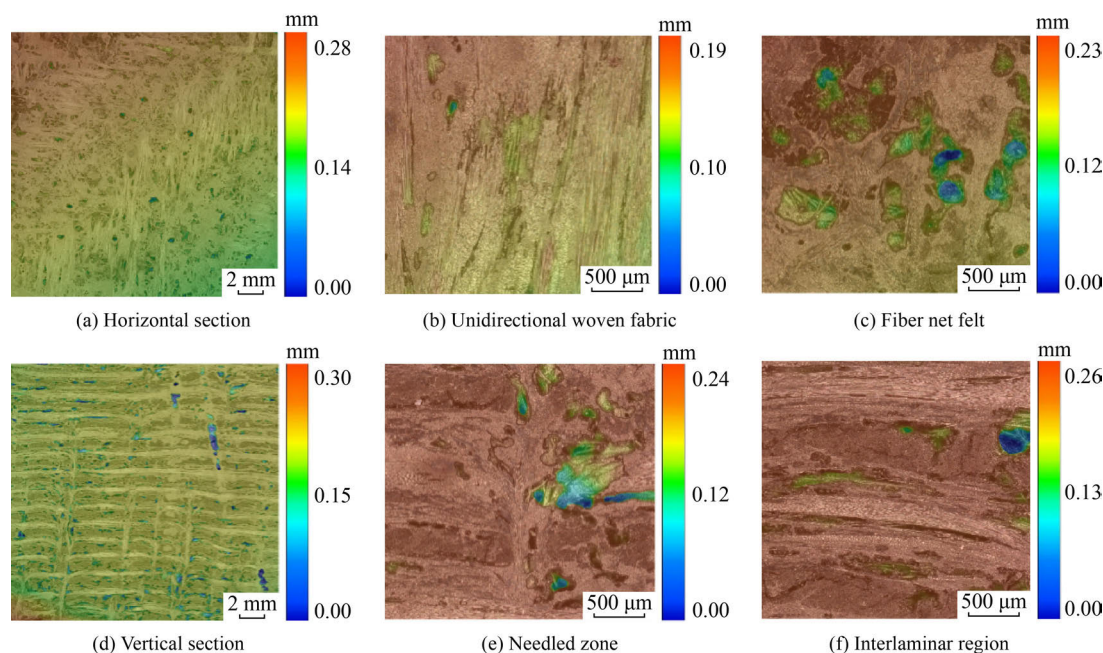
积的影响, 纤维编织层(图 4b)难以在有限的沉积时间内实现致密化, 甚至出现表面封孔现象; 而在网胎层区域(图 4c), 原本贯通的孔隙网络被热解碳填充, 导致大孔转变为多分散的小孔。从竖直截面(图 4d)中观察到 CVI-C/C-ZrB₂ 复合材料内部仍存在层间孔隙, 这是因为沉积后期外层区域的致密化降低了内部增碳效率, 而在针刺纤维束(图 4e)的两侧存在明显孔隙差异, 这是因为针刺纤维束对甲烷的渗透存在阻碍, 造成两侧甲烷浓度差异, 浓度高的一侧沉积较快, 堵塞通道。在图 4f 的纤维层间区域, 由于 CVI 前存在连续孔隙, 热解碳填充效果最为显著。结合图 5 的孔隙分布分析可见, 热解碳对层间孔隙

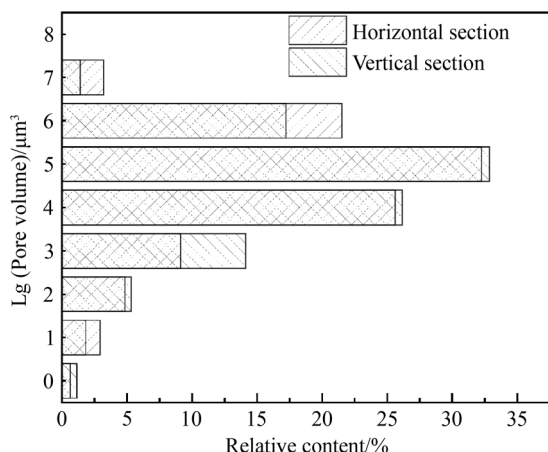
的大量填充导致大体积孔隙($>10^6 \mu\text{m}^3$)显著减少, 孔隙分布向小体积区间($10^3 \sim 10^4 \mu\text{m}^3$)转移, 表明 CVI 增密效果显著, 孔隙结构整体趋于细化。

2.2 C/C-ZrB₂ 复合材料的微观结构

在制备 C/C-ZrB₂ 复合材料的过程中, 两次真空浸渍时浆料优先填充材料外部的孔隙区域, 从而在水平截面(图 6a 和图 6b)上形成了“外密内疏”结构梯度。图 6c 扫描电子显微镜照片表明, 复合材料表面致密区域的基体由暗衬度的玻璃碳相和亮衬度的 ZrB₂ 颗粒构成, 两相界面结合良好。在图 6d 的纤维中, 浆料通过毛细作用沿纤维轴向定向渗透, 实现纤维间的连接, 但酚醛树脂固化过程中会有气体释放, 从而在纤维束间形成微小气孔。在短纤维杂乱排列的网胎层中(图 6e), 虽然浆料填充形成连续基体, 但酚醛树脂固化时分子链从无序态向有序态转变引发的体积收缩, 导致基体内部产生裂纹, 而纤维的桥连能够阻碍这种裂纹的拓展。在竖直截面(图 6f)中可清晰观察到, 针刺纤维束两侧存在显著的层间孔隙结构, 这些孔隙主要源于注射工艺和针刺纤维束造成的层间变形与酚醛树脂裂解过程中的气体逸散。图 6g 中层间孔隙的内壁呈现出光滑的基体特征和局部裂纹, 这是浆料渗透不足和固化收缩等多因素共同作用的结果。

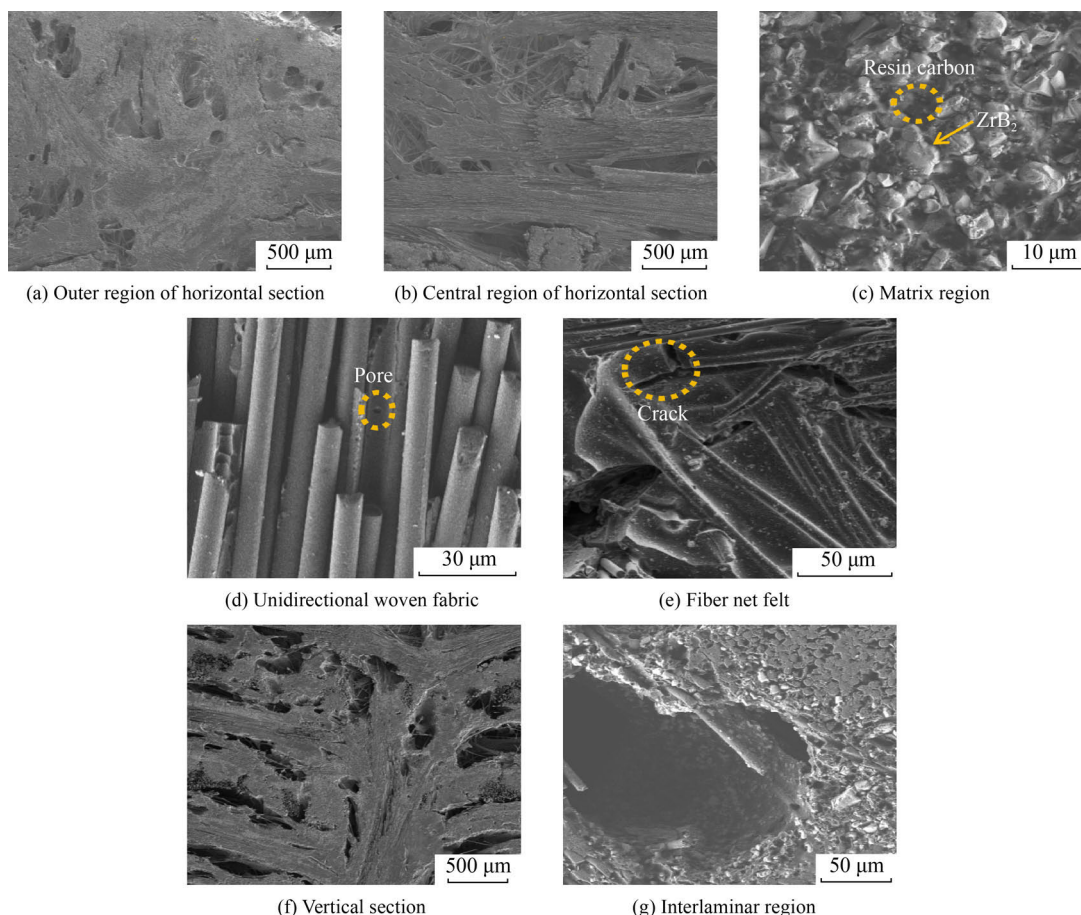
图 7 为 CVI-C/C-ZrB₂ 复合材料 SEM 照片。由图 7a 和图 7b 可见, 样品呈现外部致密和内部多孔的结构, 这是因为 CVI 过程中甲烷气体首先接触表

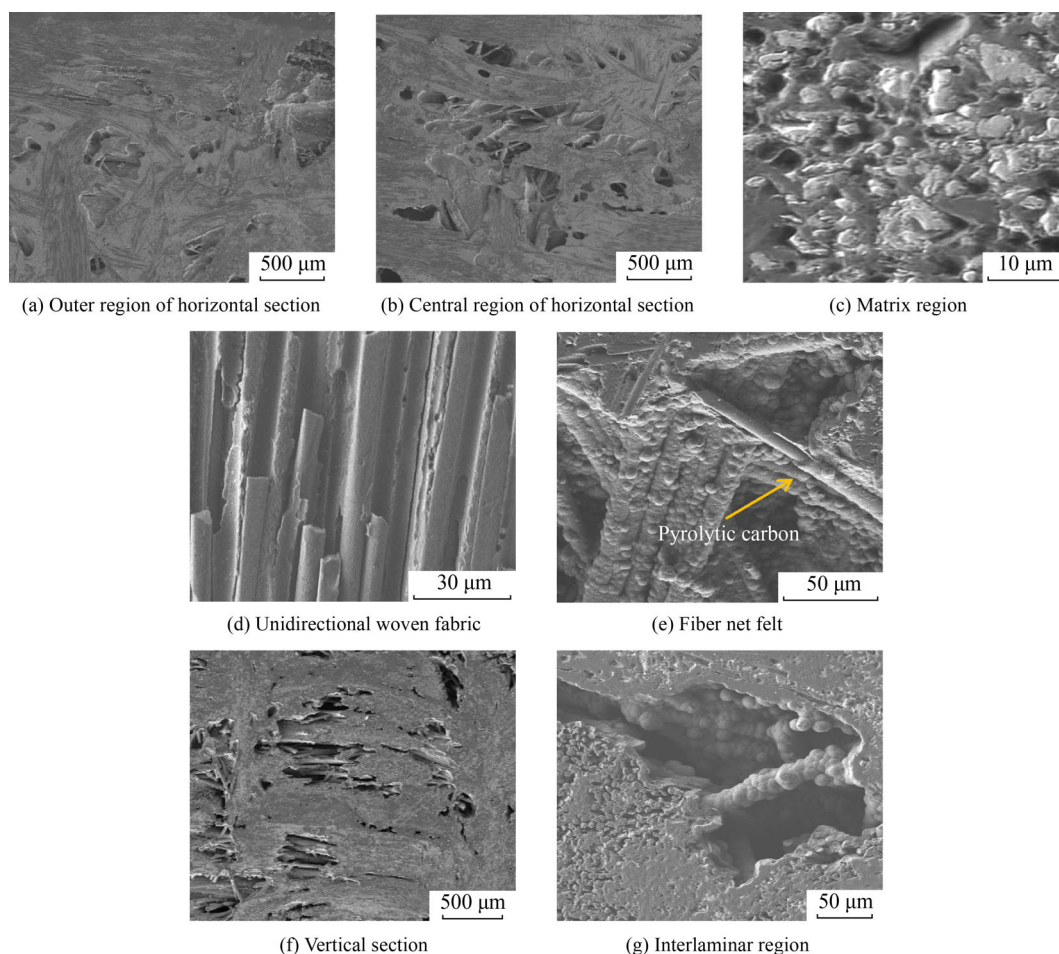
图4 CVI-C/C-ZrB₂ 复合材料光学显微镜照片Fig. 4 Optical micrographs of the CVI-C/C-ZrB₂ composite

图 5 CVI- $C_f/C-ZrB_2$ 复合材料截面孔隙分布Fig. 5 Pore size distributions in the cross-section of CVI- $C_f/C-ZrB_2$ composite

面区域并发生裂解消耗, 导致内部甲烷浓度较低, 而反应产物热解碳沉积形成的表面致密结构又阻碍甲烷向内扩散, 最终造成内部孔隙无法充分填充。在基体(图 7c)和纤维编织层(图 7d)区域, 由于结构本身较为致密, 甲烷渗透阻力较大, 热解碳的沉积过程受限于甲烷扩散速率。因此, 难以观察到明显

的热解碳沉积。相比之下, 网胎层(图 7e)存在较大的孔隙结构, 保证了较高的甲烷渗透率, 工艺气体能较为顺利到达该区域并裂解生成活性中间体, 这些中间体在碳纤维表面的缺陷位点发生化学吸附, 成核并生长。在成核生长的过程中, 热解碳以球冠状形式沉积在碳纤维表面, 这是其柱状生长过程的典型特征。随着沉积反应的持续进行, 热解碳颗粒逐渐团聚, 最终形成连续的层状包覆结构。在竖直截面(图 7f)中可见, 部分层间孔隙被热解碳填充。然而, 甲烷需要穿过致密的基体和纤维集束区域才能到达层间孔隙, 渗透路径复杂且受阻严重, 导致热解碳沉积速率较低, 致密化程度不足。图 7g 进一步显示, 在层间孔隙的内壁上生长有球冠状热解碳结构, 这是由于孔壁表面存在大量结构缺陷, 为中间产物的吸附与成核提供了活性位点。随着反应进行, 新的生长位点不断产生并被新沉积的中间产物覆盖, 沉积层逐渐沿孔隙壁扩展, 形成层状填充结构。然而, 随着孔壁的逐渐致密化, 甲烷渗透受阻, 反应副产物(H_2)难以有效逸出, 造成反应气氛稀释, 进一步降低热解碳的沉积速率, 最终导致孔隙无法完全填充^[23]。

图 6 $C_f/C-ZrB_2$ 复合材料 SEM 照片Fig. 6 SEM images of $C_f/C-ZrB_2$ composites

图 7 CVI-Cf/C-ZrB₂ 复合材料 SEM 照片Fig. 7 SEM images of CVI-Cf/C-ZrB₂ composites

2.3 Cf/C-ZrB₂ 复合材料压缩性能的各向异性

在复合材料压缩变形过程中, 编织层中纤维所受应力分量和材料剪切应力分量随切割角度变化的计算公式如式(3)和式(4)所示。

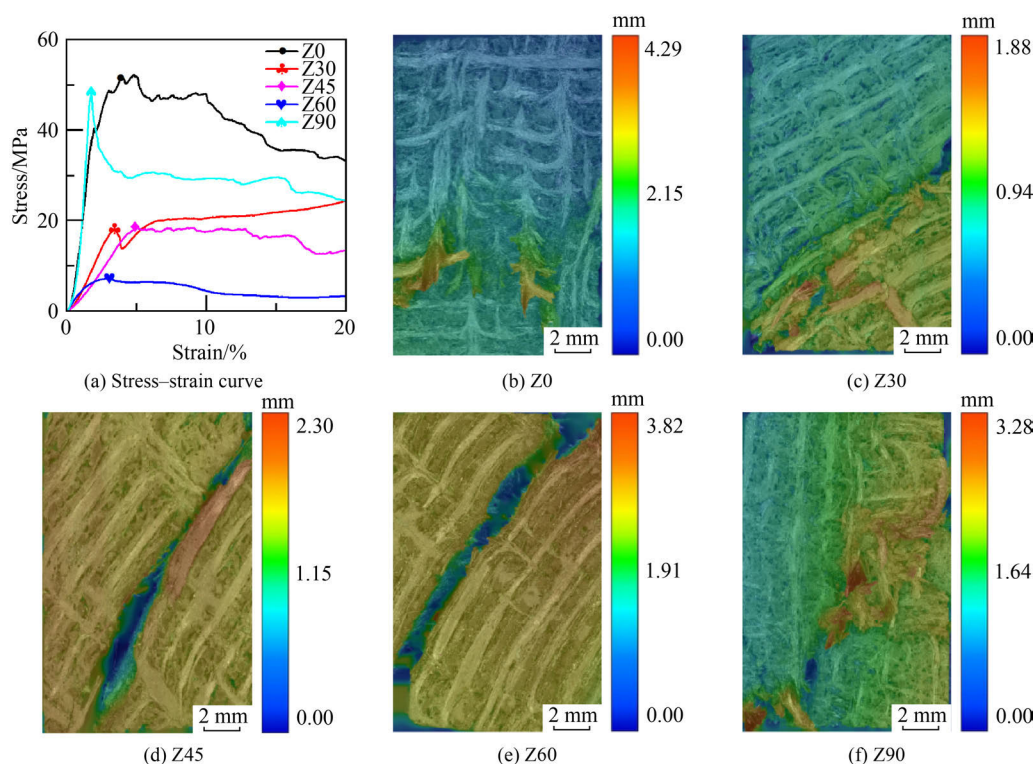
$$\sigma_{\text{fiber}} = \sigma \sin^2 \theta \quad (3)$$

$$\tau = \sigma \cos \theta \sin \theta \quad (4)$$

式中: σ 为施加应力; σ_{fiber} 为编织层中纤维所受的应力分量; τ 为材料剪切应力分量; θ 为纤维编织层与水平面夹角。

图 8 为不同切割角度下 Cf/C-ZrB₂ 复合材料压缩应力应变曲线及断裂形貌, 表 2 给出了相应的杨氏模量和抗压强度。由图 8a 可见, 样品应力应变曲线大致分为 3 个阶段: 第 1 阶段为线弹性阶段, 压缩应力与应变呈线性关系, 其斜率反映杨氏模量的大小。Z90 表现出最高的杨氏模量, 为 (3.80 ± 1.03) GPa, 这是因为加载方向与编织层纤维方向平行, 压缩载荷主要由编织层纤维承担。根据式(3), 纤维方向应力分量随纤维取向角 θ 的减小而降低。当 $\theta=0^\circ$ (Z0) 时, 加载方向垂直于纤维排列, 压缩载荷

主要由基体承担, 针刺区域纤维提供辅助支撑, 因此, 其杨氏模量略低, 为 (2.52 ± 0.99) GPa。对于中间角度的样品(Z30、Z45 和 Z60), 由于剪切应力分量[式(4)]显著增强, 纤维承压能力下降, 材料杨氏模量分别下降至 (0.67 ± 0.13) GPa、 (0.51 ± 0.10) GPa 和 (0.41 ± 0.08) GPa。第 2 阶段为非线弹性阶段, 图 8a 中曲线斜率逐渐减小, 部分样品出现“平台”或波动特征, 反映出它们具有一定塑性变形能力。曲线中的应力峰值代表抗压强度, Z0 和 Z90 分别达到 (41.62 ± 9.60) MPa 和 (41.50 ± 5.18) MPa, 显著高于 Z30 (26.83 ± 1.47) MPa、Z45 (17.87 ± 1.25) MPa 和 Z60 (8.47 ± 1.44) MPa。中间角度样品中剪切应力集中于孔隙较多的层间区域, 导致局部应力集中, 降低材料整体承载能力, 易发生早期失效^[24]。其中, Z60 强度最低, 归因于其较长的层间路径中含有更多孔隙, 这些孔隙易成为裂纹萌生源。第 3 阶段为断裂阶段, 表现为应力逐渐下降。受益于纤维拔出和增韧作用, 所有样品均呈现出“假塑性”断裂特征。Z30、Z45 与 Z60 中应力达到峰值之后存在明显的平台区

图 8 $C_f/C-ZrB_2$ 复合材料应力应变曲线及断裂形貌Fig. 8 Stress-strain curves and compressive fracture morphologies of the $C_f/C-ZrB_2$ composites表 2 $C_f/C-ZrB_2$ 和 CVI- $C_f/C-ZrB_2$ 复合材料杨氏模量及抗压强度Table 2 Young's modulus and compressive strength of the $C_f/C-ZrB_2$ and CVI- $C_f/C-ZrB_2$ composites

$C_f/C-ZrB_2$			CVI- $C_f/C-ZrB_2$		
Sample No.	Young's modulus/GPa	Compressive strength/MPa	Sample No.	Young's modulus/GPa	Compressive strength/MPa
Z0	2.52 ± 0.99	41.62 ± 9.60	Z0C	6.76 ± 0.82	130.09 ± 13.19
Z30	0.67 ± 0.13	26.83 ± 1.47	Z30C	4.31 ± 0.41	65.92 ± 3.87
Z45	0.51 ± 0.10	17.87 ± 1.25	Z45C	2.78 ± 0.36	46.69 ± 4.66
Z60	0.41 ± 0.08	8.47 ± 1.44	Z60C	5.25 ± 0.74	60.01 ± 5.89
Z90	3.80 ± 1.03	41.50 ± 5.18	Z90C	10.79 ± 2.21	155.98 ± 39.22

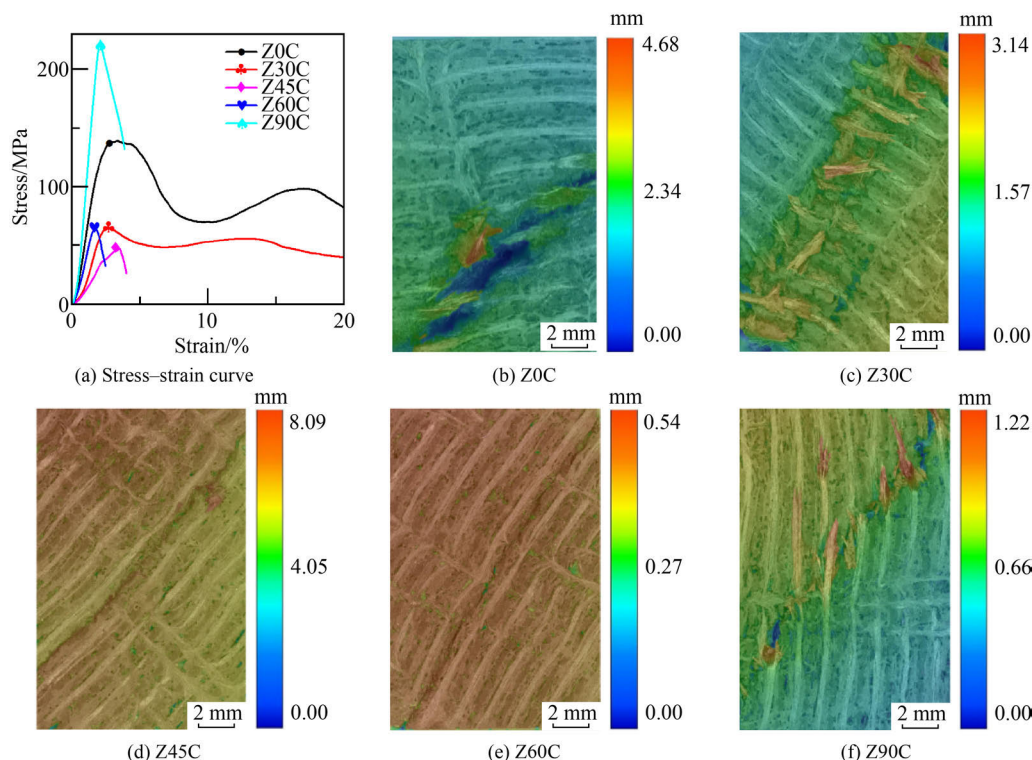
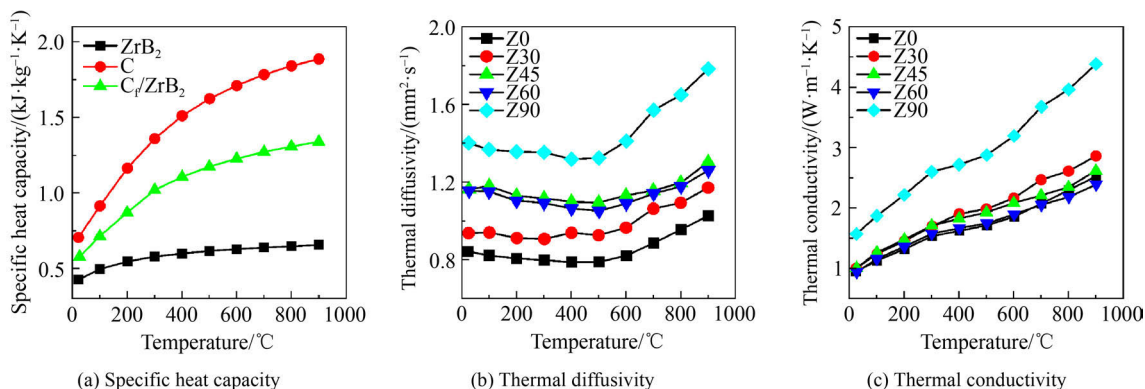
域或应力回升现象,这是因为发生界面脱粘时,针刺纤维束仍可有效连接相邻纤维层,延缓应力衰减。相比之下,Z0 缺乏有效的纤维桥连机制,主要以鼓胀形式失效;而在 Z90 中,纤维在压缩载荷下发生屈曲,基体对纤维提供了侧向支撑,针刺纤维束的桥连效应显著抑制了裂纹扩展,使应力应变曲线呈现明显的平台期。

CVI 增碳填补了材料内部 17.16% 孔隙,提升了纤维间应力传递效率,使材料的杨氏模量和抗压强度均得到不同程度的提高。其中杨氏模量和抗压强度以 Z90C 为最优,分别为 (10.79 ± 2.21) GPa 和 (155.98 ± 39.22) MPa,提升 184% 和 276%。Z30C、Z45C 和 Z60C 同样因为剪切应力作用于未被热解碳填充的层间孔隙,呈现出较低的杨氏模量 $[(4.31 \pm 0.41)$ 、 (2.78 ± 0.36) GPa 和 (5.25 ± 0.74) GPa] 和

抗压强度 $[(65.92 \pm 3.87)$ 、 (46.69 ± 4.66) MPa 和 (60.01 ± 5.89) MPa]。从断裂阶段的应力应变曲线观察到高角度样品(Z45C、Z60C 和 Z90C)一定程度上呈现“脆性”断裂特征,这是因为 CVI 处理前,较低的基体模量利于纤维拔出;而 CVI 处理后基体模量显著提升,界面结合增强使界面断裂能升高,提高了界面断裂能与纤维断裂能的比值,从而使纤维编织层更难满足纤维拔出条件^[25]。从失效模式来看,Z45C 和 Z60C 依旧表现为界面脱粘失效,而 Z0C、Z30C 和 Z90C 表现为剪切应力和界面脱粘的混合失效模式。

2.4 $C_f/C-ZrB_2$ 复合材料导热性能的各向异性

图 10 为 $C_f/C-ZrB_2$ 复合材料导热性能。由图 10 可见, $C_f/C-ZrB_2$ 复合材料的比热容随温度升高呈递增趋势,符合 Dulong-Petit 定律。由于孔隙对热传

图9 CVI-C_f/C-ZrB₂ 复合材料应力应变曲线及压缩破坏形貌Fig. 9 Stress-strain curves and compressive fracture morphologies of the CVI-C_f/C-ZrB₂ composites图10 C_f/C-ZrB₂ 复合材料导热性能Fig. 10 Thermal transport properties of the C_f/C-ZrB₂ composites

导具有显著阻碍作用,而这种热阻效应在高温下趋于饱和,因此未 CVI 增碳的复合材料热扩散系数在 500 °C 以下基本保持稳定,在超过 500 °C 后则随温度增加而上升。相比之下,热导率整体表现出随温度增加的线性增长,造成这一现象的原因是在低温区(<500 °C),比热容的增长速率高于热扩散系数的下降速率,因此热导率仍呈升高趋势。值得注意的是,Z90 在各温度范围内均表现出最高的热扩散系数(25 °C, 1.40 mm²/s)和热导率[25 °C, 1.57 W/(m·K)],这是因为碳纤维的连续排列形成高效导热路径使热量得以沿纤维方向快速传输。相反,Z0 的热扩散系

数在所有温度下均最低(25 °C, 0.84 mm²/s),其原因在于热量在 Z0 中沿纤维编织层横向扩散,层间孔隙结构增强了热阻效应,破坏了热传导的连续性,从而削弱了材料整体导热能力。此外,Z30、Z45 和 Z60 的导热性能均接近 Z0[25 °C, 0.94 W/(m·K)],而非呈现出随取向角度线性过渡的趋势,这表明在中间角度下,孔隙结构的热阻作用超过了纤维排列方向变化的影响,成为限制热导率提升的关键因素。

图 11 为 CVI 处理过后复合材料的比热容、热扩散系数及热导率。由图 11 可见,由于热解碳填补大量孔隙,CVI 之后样品的比热容、热扩散系数和

热导率均有不同程度的提升。热解碳填充材料孔隙,改善了导热路径,使材料热扩散行为更贴近碳纤维主导的传热模式,即材料热扩散系数在较低温度时随温度升高出现下降,随后在高温下趋于平稳^[26]。Z0C 的热扩散系数(25 °C, 1.84 mm²/s)在整个温度范围内依旧处于最低区间,不同的是 Z30C、Z45C 和 Z60C 的热扩散系数更接近于 Z90C (25 °C,

2.65 mm²/s),这与 CVI 后层间孔隙填充有关。热导率随着温度的升高上升,Z0C 热导率[25 °C, 2.37 W/(m·K)]最低,Z90C [25 °C, 3.48 W/(m·K)]较高,这一规律与样品 CVI 之前保持一致,但热导率的各向异性比由原来的 1.66~1.77 降至 1.42~1.47,这是因为热解碳在孔隙中沉积,增强垂直热通量,提高了 Z0C 导热能力。

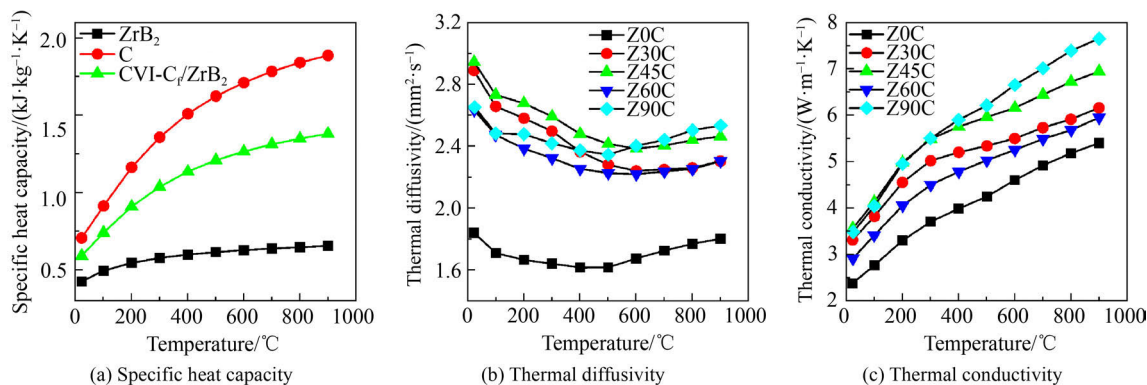


图 11 CVI- $C_f/C-ZrB_2$ 复合材料导热性能

Fig. 11 Thermal transport properties of the CVI- $C_f/C-ZrB_2$ composites

3 结论

1) 经 IVI 工艺制备 $C_f/C-ZrB_2$ 复合材料内部孔隙分布具有非均匀性。纤维编织层中孔隙较少,网胎层中孔隙呈随机分布,而预制体层间则存在贯通性孔隙。经 CVI 增密处理后,约 17.16% 的孔隙被热解碳有效填充,材料密度由 1.8 g/cm³ 提升至 2.1 g/cm³,且孔隙体积显著向 10³~10⁴ μm³ 的小尺度空间转移。然而,表面封孔效应限制了 CVI 过程中工艺气体向预制体内部的扩散,导致复合材料内部仍保留部分孔隙。

2) 压缩性能测试表明:不同纤维取向角度 $C_f/C-ZrB_2$ 复合材料的力学性能表现出显著的各向异性特征。纤维编织层垂直于水平面的 90° 样品具有最高杨氏模量和优异的抗压强度,分别为 (3.80±1.03) GPa 和 (41.50±5.18) MPa; 0° 样品杨氏模量略低;而 30°~60° 的样品因剪切应力集中于层间孔隙,杨氏模量与抗压强度显著下降。CVI 增密处理后,材料孔隙率降低了约 17.16%,这提升了力学性能,其中 90° 样品性能提升尤为显著,其杨氏模量与抗压强度分别大幅提高了 184% 和 276%。

3) CVI 前后 $C_f/C-ZrB_2$ 复合材料的导热性能均存在各向异性。CVI 前,90° 样品热导率最高[25 °C, 1.57 W/(m·K)],而受层间孔隙影响,30°~60° 样品的

热导率接近 0° 样品[25 °C, 0.94 W/(m·K)],未随样品切割角度变化呈现线性过渡趋势。CVI 处理后,材料孔隙率下降 17.16% (降至 26.87%),室温热导率提升 122%~254%。其中,30° 和 45° 样品的热导率分别为 3.31 W/(m·K) 和 3.56 W/(m·K),接近 90° 样品的 3.48 W/(m·K)。

参考文献:

- [1] NI D W, CHENG Y, ZHANG J P, et al. Advances in ultra-high temperature ceramics, composites, and coatings[J]. J Adv Ceram, 2022, 11(1): 1-56.
- [2] LEVINE S R, OPILA E J, HALBIG M C, et al. Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aerospace propulsion use[J]. J Eur Ceram Soc, 2002, 22(14/15): 2757-2767.
- [3] ASL M S, NAYEBI B, AHMADI Z, et al. Effects of carbon additives on the properties of ZrB₂-based composites: A review[J]. Ceram Int, 2018, 44(7): 7334-7348.
- [4] ISTGALDI H, NAYEBI B, AHMADI Z, et al. Characterization of ZrB₂-TiC composites reinforced with short carbon fibers[J]. Ceram Int, 2020, 46(14): 23155-23164.
- [5] NARANJO-LOZADA J, AHUETT-GARZA H, ORTA-CASTAÑÓN P, et al. Tensile properties and failure behavior of chopped and continuous carbon fiber composites produced by additive manufacturing[J]. Addit Manuf, 2019, 26: 227-241.
- [6] MOR M, VINCI A, FAILLA S, et al. A novel approach for manufacturing of layered, ultra-refractory composites using pliable, short fibre-reinforced ceramic sheets[J]. J Adv Ceram, 2023, 12(1): 155-168.

- [7] AHMAD F, YUVARAJ N, BAJPAI P K. Effect of reinforcement architecture on the macroscopic mechanical properties of fibrous polymer composites: A review[J]. *Polym Compos*, 2020, 41(6): 2518–2534.
- [8] ARAI Y, INOUE R, GOTO K, et al. Carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic matrix composites: A review[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(12): 14481–14489.
- [9] 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)[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2019, 29(10): 2141–2150.
- [10] SERVADEI F, ZOLI L, GALIZIA P, et al. Processing and characterization of ultra-high temperature ceramic matrix composites via water based slurry impregnation and polymer infiltration and pyrolysis[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(1): 1220–1229.
- [11] ZHU T, WANG Z. Advances in processing and ablation properties of carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic composites[J]. *Rev Adv Mater Sci*, 2024, 63(1): 1–37.
- [12] WU H Y, ZOU J, ERIKSSON M, et al. Reactive sintering of 2.5D C_f/ZrC–SiC ceramic matrix composite[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(13): 6189–6195.
- [13] BAKER B, RUBIO V, RAMANUJAM P, et al. Development of a slurry injection technique for continuous fibre ultra-high temperature ceramic matrix composites[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(14): 3927–3937.
- [14] GALIZIA P, SCITI D, BINNER J, et al. Elevated temperature tensile and bending strength of ultra-high temperature ceramic matrix composites obtained by different processes[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(11): 4588–4601.
- [15] HU P, CHENG Y, GUO X, et al. Architectural engineering inspired method of preparing C_f/ZrC–SiC with graceful mechanical responses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(1): 70–78.
- [16] LIU J, ZOU J, QIU S H, et al. Multifunctional and anisotropic C_f/ZrB₂ based composites prepared via a combined injection and vacuum impregnation approach[J]. *J Mater Sci Technol*, 2025, 236: 176–184.
- [17] LI C, YANG H L, ZOU J, et al. Rapid fabrication of C_f/ZrB₂–SiC composites with multifunctional properties via aqueous injection-assisted vacuum impregnation[J]. *Sci China Mater*, 2025: 1–13.
- [18] RUBIO V, BINNER J, COUSINET S, et al. Materials characterisation and mechanical properties of Cf–UHTC powder composites[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(4): 813–824.
- [19] CAI H X, NIU B, QIAN Z, et al. Mechanical, thermal insulation, and ablation behaviors of needle-punched fabric reinforced nanoporous phenolic composites: The role of anisotropic microstructure[J]. *Compos Sci Technol*, 2024, 245: 110325.
- [20] XUE R, WANG Z X, ZHANG Z J, et al. Anisotropic tribological behavior of LSI based 2.5D needle-punched carbon fiber reinforced Cf/C–SiC composites[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(15): 21283–21292.
- [21] ZHANG J C, LUO R Y, XIANG Q, et al. Compressive fracture behavior of 3D needle-punched carbon/carbon composites[J]. *Mater Sci Eng A*, 2011, 528(15): 5002–5006.
- [22] WAN F, LIU R J, WANG Y F, et al. *In situ* observation of compression damage in a 3D needled-punched carbon fiber–silicon carbide ceramic matrix composite[J]. *Compos Struct*, 2019, 210: 189–201.
- [23] KIM H G, JI W, KWON H J, et al. Full-scale multi-physics numerical analysis of an isothermal chemical vapor infiltration process for manufacturing C/C composites[J]. *Carbon*, 2021, 172: 174–188.
- [24] DENG Y, TU H Y, HU Z F. *In-situ* analysis of mode I delamination behaviour of carbon fibre/epoxy composites with chopped aramid/flax fiber reinforcement by X-ray micro-computed tomography[J]. *Compos Part B Eng*, 2025, 297: 112247.
- [25] BINNER J, PORTER M, BAKER B, et al. Selection, processing, properties and applications of ultra-high temperature ceramic matrix composites, UHTCMCs–A review[J]. *Int Mater Rev*, 2020, 65(7): 389–444.
- [26] 何凤梅, 李仲平, 冯志海, 等. PAN 碳纤维高温热传输性能表征[J]. *中国材料进展*, 2013, 32(4): 236–242.
- HE Fengmei, LI Zhongping, FENG Zhihai, et al. *Mater China*, 2013, 32(4): 236–242.

作者贡献声明:

蒋 宁: 撰写初稿、调查研究、数据管理、分析/综合数据并推导结论、软件使用、验证、绘制图表

邹 冀: 论文构思、设计研究方法/实验方案, 提供资源、获取资助, 审阅与修订

刘晶晶: 设计研究方法/实验方案/模型算法, 审阅与修订

王为民: 项目管理, 审阅与修订

傅正义: 监督指导, 审阅与修订

Anisotropic Study of Cf/C–ZrB₂ Composites Prepared by Injection-Assisted Vacuum Impregnation

JIANG Ning^{1,2}, ZOU Ji^{1,2}, LIU Jingjing³, WANG Weimin^{1,2}, FU Zhengyi^{1,2}

(1. National Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Hubei Longzhong Laboratory, Wuhan University of Technology Xiangyang Demonstration Zone, Xiangyang 441000, Hubei, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Extended Abstract

Introduction ZrB₂ is considered as a crucial candidate material for thermal protection systems in hypersonic vehicles due to its excellent high melting point and ablation resistance. However, the brittleness and poor thermal shock resistance severely limit practical application. To enhance the performance, the introduction of continuous carbon fiber-reinforced ZrB₂ (*i.e.*, Cf/C–ZrB₂) composites becomes a research hotspot. Needle-punched carbon fiber preforms exhibit a promising reinforcement potential due to

their flexible structural design and low preparation cost. To address the drawback of long processing cycles in conventional preparation methods, this study employed injection-assisted vacuum impregnation (IVI) to fabricate C/C-ZrB₂ composites. The as-fabricated composites subsequently underwent carbon densification treatment *via* chemical vapor infiltration (CVI). The anisotropic characteristics of mechanical and thermal conductivity properties were investigated from multiple fiber orientation angles before and after the CVI treatment.

Methods ZrB₂ powder, phenolic resin, and acetone were mixed to prepare a ceramic-resin slurry of 20% solid content. This slurry was injected into a needle-punched carbon fiber preform with the sizes of 20 mm×20 mm×20 mm. Subsequently, two rounds of vacuum impregnation, drying, and pyrolysis at 800 °C were performed to obtain the C/C-ZrB₂ composite. Carbon densification treatment was then conducted *via* chemical vapor infiltration (CVI) with CH₄ as a carbon source and Ar as a carrier gas at 1000 °C for 144 h, yielding the CVI-C/C-ZrB₂ composite material. The macroscopic microstructure and 3D morphology of the composites were characterized by a model VHX-700 white light ultra-deep microscope (Keyence Co., Japan). The detailed microstructural features were analyzed by a model SU8230 cold field emission scanning electron microscope (Hitachi Co., Japan). To analyze the anisotropy of the material properties, the samples were cut at angles of 0°, 30°, 45°, 60° and 90° relative to the plane XY of the carbon fiber felt. The compressive strength was measured for the cuboid shaped samples with dimensions of 10 mm (width)×10 mm (length)×15 mm (height) by a model 34TM-30 screw-driven test frame (Instron Co., USA). The thermal diffusivity was determined by a model LFA 467 laser flash instrument (Netzsch Co., Germany) in a temperature range from room temperature to 900 °C on the samples with 10 mm (width)×10 mm (length)×1 mm (height).

Results and discussion The C/C-ZrB₂ composites prepared by IVI exhibit a non-uniform internal pore distribution, with a pore volume of (10⁻⁴–10⁻⁶ μm³), concentrated primarily in fiber net felt and interlaminar region. After the CVI treatment, approximately 17.16% of pores are filled with pyrolytic carbon, reducing pore volume and increasing material density from 1.8 g/cm³ to 2.1 g/cm³. The microstructural analysis reveals that pyrolytic carbon grows in spherical crown-shaped configurations, gradually forming continuous layered coatings that fill material pores. Regarding the compressive properties, the samples at 0° and 90° orientations exhibit higher Young's moduli ((2.52±0.99) GPa and (3.80±1.03) GPa, respectively) and compressive strengths ((41.62±9.60) MPa and (41.50±5.18) MPa). The samples at 60° demonstrate the lowest modulus ((0.41±0.08) GPa) and strength ((8.47±1.44) MPa). The intermediate-angle samples show a reduced performance due to shear stress concentration at inter-layer pores. For the CVI carbon densification, the mechanical properties significantly improve in all orientations. The samples at 90° achieve Young's modulus of (10.79±2.21) GPa and compressive strength of (155.98±39.22) MPa, while the samples at 0° reach (6.76±0.82) GPa and (130.09±13.19) MPa. Although the intermediate angles show a substantial improvement, they maintain relatively low values due to a incomplete densification of inter-layer pores. The results of thermal conductivity test indicate that prior to CVI, the samples at 90° display a thermal diffusivity of 1.40 mm²/s and a thermal conductivity of 1.57 W/(m·K) at 25 °C, significantly exceeding those of the samples at 0°. Post-CVI, pyrolytic carbon enhances thermal pathways. The conductivity of the samples at 90° increases to 3.48 W/(m·K) and 0° to 2.37 W/(m·K), with a reduced anisotropy ratio. The samples at 30°–60° orientations also show significantly an enhanced thermal diffusivity, with a heat transfer capability approaching that of the 90° direction.

Conclusions The C/C-ZrB₂ composites fabricated *via* IVI exhibited a non-uniform pore distribution. After CVI, pores were refined and partially filled, increasing material density and structural densification. The compressive properties showed a significant anisotropy. The orientations at 0° and 90° demonstrated an optimal mechanical performance, while intermediate angles suffered a substantial degradation due to the shear stress dominance and pore concentration. The CVI treatment could enhance the properties across all the orientations, with a maximum improvement at 90°. The thermal conductivity also exhibited an anisotropy, revealing a superior heat transfer efficiency along fiber-dominant directions. For the CVI process, the thermal diffusivity and conductivity both increased, accompanied by a significant reduction in thermal anisotropy ratio, as pyrolytic carbon filling improved heat transfer pathways.

Keywords carbon fiber reinforced carbon-zirconium boride composite; needle-punched carbon fabric; injection assisted vacuum impregnation; microstructure; compressive properties; thermal conductivity; anisotropy