

特色专题

反应熔渗法制备超高温陶瓷基复合材料研究进展

黄佳佳, 龙红平, 易波超, 欧阳瑾霏, 谭小双, 唐辰, 孙威, 王雅雷, 熊翔, 曾毅*

摘要 超高温陶瓷基复合材料(ultra-high temperature ceramic matrix composites, UHTCMCs)因其优异的高温稳定性、抗氧化及抗烧蚀性能,成为高速飞行器热防护系统的核心候选材料。反应熔渗法(reactive melt infiltration, RMI)凭借成本低、操作简单、制备周期短、可成形复杂构件且所得材料致密度高的优势,成为制备 UHTCMCs 的关键工艺。系统阐述了 RMI 工艺的基本原理和反应动力学机制,回顾了该工艺从单组元改性向多元复合体系演进的发展历程。在此基础上,重点分析了采用 RMI 制备的纯组元(如 C/C-ZrC、C/C-SiC)、二元(如 C/C-SiC-ZrC、C/C-ZrC-TiC 等)及多元(含高熵)UHTCMCs 的微观结构、力学性能与抗氧化烧蚀性能之间的内在关联。分析表明,纯组元体系性能提升有限,二元体系通过组元互补初步实现性能协同,而多元体系则因固溶强化效应、高熵晶格畸变及烧蚀过程中形成的多相致密氧化保护层等因素,展现出更为优异的综合力学性能与宽温域抗烧蚀能力。最后,指出了 RMI 制备 UHTCMCs 面临的关键挑战,包括高熔点组元导致熔渗温度过高损伤纤维、残留低熔点相影响高温性能、多组元陶瓷相精准调控困难等,并对未来反应熔渗理论体系的完善、低温熔渗工艺优化及大尺寸复杂构件制备等发展方向进行了展望。

关键词 反应熔渗;超高温陶瓷基复合材料;力学性能;抗烧蚀性能

1 反应熔渗法的工艺基础与研究历程

1.1 反应熔渗基本原理和特点

反应熔渗法(reactive melt infiltration, RMI)是指将金属或合金熔体渗入多孔 C_f/C 坯体中,并让熔体与预沉积的碳组分反应生成预先设计的陶瓷相的一种方法。RMI 过程本质上是熔体输运与界面反应相互竞争的动态过程。在熔渗前沿,高温熔体在流向 C_f/C 复合材料的孔隙时会与热解碳或纤维中的碳原子反应生成陶瓷相,并附着在孔壁上使孔隙通道的等

效直径逐渐减小。随着反应进行和孔隙变窄,熔体流动阻力增加,渗入速度减缓,直至渗透阻力与毛细驱动力达到平衡,或熔体耗尽。此后,在保温过程中,已渗入的熔体继续与周围的碳反应,通过陶瓷相的原位生长与体积膨胀进一步填充剩余孔隙。对于亚微米级的束内微孔,由于孔径闭合非常快,熔体通常难以渗入,这些孔隙可能得以保留。评价 RMI 工艺效果的关键指标包括复合材料的体积密度、孔隙率以及陶瓷相的分布均匀性等。通常,在多孔 C_f/C 坯体结构适宜的前提下,最终材料的密度越高、孔隙率越低,表明熔渗越充分,生成的连续陶瓷基体越多^[1]。

超高温陶瓷基复合材料(ultra-high temperature

中南大学粉末冶金全国重点实验室,长沙 410083

收稿日期: 2025-12-01; 修回日期: 2026-03-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(52572091)

作者简介: 黄佳佳, 博士研究生, 研究方向为超高温陶瓷基复合材料抗烧蚀性能, 电子信箱: 1985821164@qq.com; 曾毅(通信作者), 教授, 研究方向为 C/C 复合材料、碳/陶复合材料及超高温陶瓷复合材料的设计、制备及其抗烧蚀、抗氧化、摩擦等相关服役性能, 电子信箱: zengyi001@csu.edu.cn

引用格式: 黄佳佳, 龙红平, 易波超, 等. 反应熔渗法制备超高温陶瓷基复合材料研究进展[J]. 科技导报, 2026, 44(13): 98-114; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2025.12.00015

ceramic matrix composites, UHTCMCs)通常指以连续碳纤维为增强体,以锆、钨、钼等过渡金属的碳化物、硼化物或其多元固溶体为连续陶瓷基体的一类先进复合材料。这类材料能够在超过 2000℃ 的氧化与高温冲刷环境下保持结构完整性,是极具潜力的超高温热防护材料。RMI 工艺以多孔 C/C 复合材料为坯体,通过熔融金属或合金渗入其中,并与坯体中的碳组分发生原位化学反应,生成超高温陶瓷相,从而实现材料的快速致密化。RMI 工艺将 C/C 复合材料的优异抗热冲击性能和轻量化,与超高温陶瓷(ultra-high temperature ceramics, UHTCs)固有的高熔点、优异抗氧化与抗烧蚀性能相结合,所制备的 UHTCMCs 在耐超高温、抗地震等方面表现突出,已成为满足极端服役环境要求的重要材料,在航空航天及先进能源领域具有重要的研究价值与应用前景^[2-3]。

当前,纤维增强 UHTCMCs 的主要制备方法有先驱体浸渍-裂解法(polymer infiltration and pyrolysis, PIP)、化学气相渗透法(chemical vapor infiltration, CVI)、浆料法(slurry infiltration, SI)和 RMI。PIP 法具有制备的基体成分均匀且能制备形状复杂、接近最终尺寸零部件的优点^[4],但存在单次产率低、孔隙率高、PIP 循环周期长,以及反应性物质和反复的热处理易造成纤维损伤,裂解体积收缩会使基体存在微孔和微裂纹等缺点^[5]。CVI 法具有工艺温度相对较低可避免纤维的热损伤、能生产外形复杂的部件等优点,然而该工艺沉积速率缓慢、制备周期长、厚尺寸样品难致密化、生产成本高^[6-7]。SI 法的优点有制备工艺简单、对设备要求不高,但其通常要结合其他方法,导致制备周期相对较长,且陶瓷浆料不易深入坯体内部,易在坯体中形成浸渍梯度与不连续孔洞^[8-9]。相较于以上方法,RMI 具有成本低、操作简单、周期短等优点;此外,它可以快速制造具有复杂几何形状的部件,且制备材料致密度高^[2],是近些年发展的制备 UHTCMCs 的新工艺,且已成为制备的主流技术之一。RMI 在制备 UHTCMCs 方面具有以下优势。

1) 反应体系与组元可设计性强:通过选择不同的熔渗金属(如 Hf、Zr、Ti、Si 及其合金)与碳/硼源坯体进行组合,可以原位合成多种碳化物、硼化物陶瓷相,从而实现复合材料体系的可设计性。

2) 原位反应生成高性能基体:熔渗过程中,金属

熔体与坯体发生剧烈的原位化学反应,直接生成热力学稳定、结构致密的目标陶瓷相,可避免生成杂质。

3) 微观结构调控:通过设计坯体的孔隙结构与分布、优化熔渗合金成分、控制熔渗温度与时间等,可以对复合材料的最终相组成、残余金属相含量与分布以及致密化程度产生重要影响,从而优化材料性能。

4) 制备工艺简单,成本较低:相对于 CVI 和多次循环的 PIP, RMI 工艺流程简短,一次成型,设备投资和能耗相对较低,在制造成本和生产效率方面具备显著优势,具备大规模工程化应用的潜力。

1.2 RMI 动力学机制

反应熔渗过程的动力学机制,核心在于研究熔体在多孔 C/C 坯体中的运动、与坯体的界面化学反应,以及由此导致材料致密化与相演变规律。建立动力学模型的目的,在于引入关键状态变量并构建其演化方程,将宏观可测量(如渗透深度)与微观物理化学机制联系起来。以碳化物 UHTCMCs 为例,假设碳化物的生长由碳原子的扩散所控制,采用熔渗动力学数学模型来描述该过程^[10-11],模型具体如下

$$h = \sqrt{\frac{c\sigma\cos\theta}{2\eta} \left(r_0 t - \frac{2}{3} A t^{\frac{3}{2}} \right)} \quad (1)$$

其中

$$A = \sqrt{2D_C B}, B = \frac{M_C \rho_x}{M_x \rho_C} \quad (2)$$

式中, h 为流体渗入多孔坯体孔隙中的高度; c 为曲率因子; σ 为熔体的表面张力; θ 为熔体与碳的润湿角; η 为高温熔体的黏度; r_0 为孔隙初始半径; t 为熔渗时间; A 为碳化物层生长的抛物线速率常数,其值越大,表明 C 原子在碳化物层中的扩散越快,或反应产物体积转换效率越高,进而导致碳化物层生长速率越快; D_C 为 C 原子在碳化物中的扩散系数; B 为物质密度和摩尔质量的转换因子; ρ_C 、 ρ_x 分别为 C 和组分 x 的密度; M_C 、 M_x 分别为碳和组分 x 的原子质量。

图 1^[1]所示为熔渗高度与孔径和时间的关系图。二元高温熔体的表面张力和黏度计算可参考 Butler^[12]、Iida 等^[13]的研究。碳原子在碳化物中的扩散系数是构建熔渗模型的关键参数,Adelsberg 等^[14]使用液态金属与石墨反应来测定碳原子在 ZrC 中的高温扩散特性,这种方法与熔渗过程中的扩散模式相似,可为研究者提供参考信息。需要指出的是,这里理想模型中的孔

是规则的圆柱体。在实际情况下, C_f/C 坯体中的孔是类似于不规则的树枝状孔结构, 而要能适用该模型则需要采信 C_f/C 坯体的等效特征孔径参数, 即通过无水乙醇等已知物性参数液体的渗吸实验提取的 C_f/C 坯体等效孔径。从式(1)中可以看出, 熔渗动力学取决于熔体与坯体的化学反应和熔体的性质。合金体系的选择、熔体的化学成分以及熔渗温度是影响熔渗过程的关键变量。其中, 温度与成分密切耦合, 成分决定了合金的熔点和相平衡关系, 进而影响在给定温度下熔体的物理性质及其与坯体中碳的反应活性。当合金体系与熔渗温度确定时, 熔体的渗入行为则主要受坯体的孔隙结构特征控制, 这可通过基于毛细管流动模型(如 Washburn 方程)进行描述。

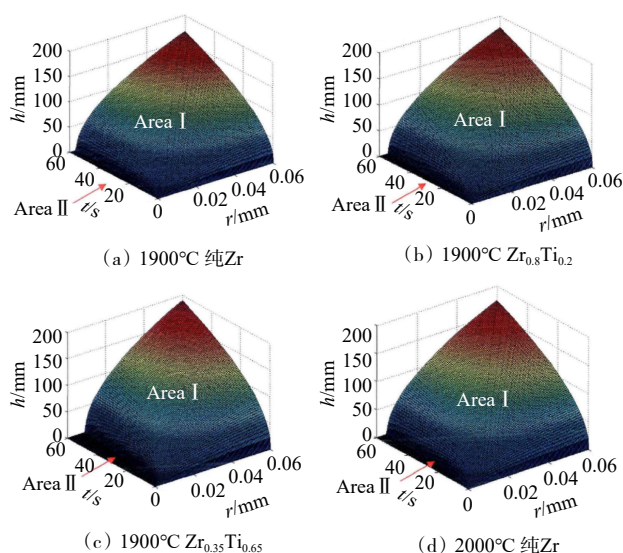


图1 不同成分合金在不同温度下的熔渗高度与时间及孔径的关系

目前, 对于 Si-C 反应的形成机制研究主要有 2 种: (1) 扩散-反应机制, 即 Si 和 C 通过界面反应扩散到 SiC 层中形成 SiC; (2) 溶解-析出机制, C 扩散穿过 SiC 层并溶解在熔融 Si 中, 形成 SiC 晶粒, 并在连续 SiC 层上析出和吸附。Chen 等^[15]采用热等静压法制备石墨, 与 Zr 在高温下反应, 研究连续 ZrC 的微观结构和生长行为, 结果表明, ZrC 的形核与生长过程与 Si-C^[11]的反应相似。Zr 熔体与 C_f/C 多孔体中的碳基体接触后, 通过液-固反应迅速形成连续的 ZrC 层, 将 C 和 Zr 熔体隔开。随后, C/ZrC 和 ZrC/Zr 熔体界面处的反应均由 C 和 Zr 通过 ZrC 层的空位扩散所主导。扩散穿过 ZrC 层的 C 元素一部分在液-固

界面与 Zr 反应生成 ZrC, 另一部分溶解在 Zr 熔体中。反应和溶解均为放热过程, 导致界面附近局部区域温度升高, 加速了元素扩散, 提高了 C 元素在 Zr 熔体中的溶解度。当 C 在 Zr 熔体中的溶解达到饱和溶液后, 在温度过冷和成分过冷的过冷区内, ZrC 细小晶粒发生异质形核。根据 Favre 等^[16]和 Yang^[11]等发现的 Si-C 反应, 建立了 Zr-C 反应中 ZrC 层厚度 (δ)、反应温度 (T) 和反应时间 (t) 之间的关系

$$\delta = \sqrt{2D_e^0 \text{Bexp}\left(-\frac{E_D}{RT}\right)t} \quad (3)$$

式中, δ 为 ZrC 层厚度, μm ; D_e^0 为有效扩散系数; E_D 为扩散活化能, kJ/mol ; R 为摩尔气体常数, 为 $8.314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$; T 为反应温度; t 为反应时间。

Chen 等^[15]由此证明了 ZrC 的生长动力学符合抛物线型曲线, 证实元素扩散占主导地位。除 Si-C、Zr-C 体系外, 基于 Hf、Ta 等高熔点金属的 RMI 研究亦有报道^[17-19]。从宏观动力学上看, 这些体系与 Zr-C 体系类似, 其反应进程主要受生成致密碳化物层内的物质扩散所控制, 同属扩散控制机制。然而, 具体的反应路径和关键动力学参数(如扩散系数、活化能)因元素及其碳化物晶体化学特性的不同而存在显著差异。总的来说, 反应熔渗是通过毛细管力实现液态金属熔体的渗入和后续与碳基体的原位反应实现材料制备的, 而动力学中的扩散系数、熔渗时间以及材料孔隙的孔径大小及其分布对熔体在多孔复合材料中的熔渗行为有着显著影响。例如, 较细的孔径 ($10 \mu\text{m}$ 以下) 是难以渗入某些金属或者合金熔体并与碳元素反应生成碳化物的(图 1^[11])。在较细的孔隙入口处会由于碳化物在高温下快速生长而将孔颈封闭从而阻止熔体进入孔隙中, 这也是 RMI 制备的一些 UHTCMCs 的碳纤维束(束内孔隙较小)内较少发现有陶瓷相分布的原因。因此, 这就要求选择进行反应熔渗的工艺参数时应考虑熔渗温度和熔渗原料, 以及 C_f/C 基体的孔隙率和孔径分布、密度, 熔渗温度应高于熔渗原料的熔点, 熔渗原料需要与 C 润湿性良好, C_f/C 基体的孔隙率与密度需要保证合金熔体能顺利地渗入大多数的通道中。

1.3 RMI 制备 UHTCMCs 的发展历程

国外对 RMI 技术的研究起步较早, 20 世纪 80 年代, 德国宇航的学者们率先通过 RMI 法制备出低成

本 C_f/C-SiC 复合材料,奠定了该领域研究基础。20 世纪 90 年代,美国 GE 公司成功开发出系列商用 C_f/C-SiC 复合材料,推动其工程化应用^[20-21]。21 世纪以来,研究向 UHTCs 制备深度拓展,2005 年左右美国 Ultramet 公司研制出 C_f/C-ZrC、C_f/C-Zr-Si-C 复合材料喷管,2008 年德国克劳斯塔工业大学采用 RMI 法制备 C_f/C-SiC 及 C_f/C-MoSiTi 复合材料^[22];2010 年加州大学 Zou 与 NASA Narottam P.Bansal 等^[23]成功制备 C_f/C-ZrC 复合材料;2022 年美国国家实验室基于 C_f/C-SiC 体系开发陶瓷基复合材料增材制造工艺^[24];2023 年意大利 CNR-ISSMC 的 Silvestroni 团队^[25]以 TiB₂ 涂层碳纤维预制体为原料,通过 RMI 法制备出多相 UHTCMCs。

国内采用 RMI 制备 UHTCMCs 的研究相对滞后。21 世纪初,大多数研究院所和高校制备 UHTCMCs 的主流工艺均集中在 PIP 工艺上。在采用 RMI 制备 C_f/C-SiC 复合材料方面,西北工业大学在国内起步较早。2010 年前后,采用 RMI 制备 UHTCMCs 的研究在国内开始进入快速发展阶段,研究路径经历了从单组元向多元复合、从基础工艺向性能优化的演进。其中,中南大学作为国内最早采用 RMI 制备 UHTCMCs 的研究单位之一,于 2009 年开展了 Zr-Ti 合金反应熔渗制备 UHTCMCs 的研究^[1],通过体系创新克服了单一陶瓷相的性能局限,且通过 RMI 制备的 Zr_{0.8}Ti_{0.2}C_{0.74}B_{0.26} 复合材料在 3000℃ 下展现了出色的抗烧蚀性能^[26]。与此同时,2011 年, Wang 等^[27]通过 RMI 将锆熔体渗入多孔 C_f/C 骨架制备 C_f/C-ZrC 复合材料,其抗烧蚀性能优良,这归因于高温下形成的致密 ZrC-ZrO₂ 混合层。此外, Yu 等^[28]于 2022 年采用低熔点的 Zr-Cu 合金通过低温 RMI 制备 C_f/C-ZrC 复合材料,降低了工艺对纤维的热损伤。2014 年, Jiang 等^[29]通过 PIP-RMI 复合工艺制备出 C_f/C-ZrC-SiC 复合材料,体现了工艺复合的思路;针对熔体渗透这一核心工艺难题,可以通过调控预制体的孔隙率、孔径分布及三维连通性,引导熔体定向渗透、控制反应界面,从而实现对陶瓷相含量与分布的可控构筑^[30-32]。2018 年, Ni 等^[30]构建了纳米多孔 C_f/C-ZrC-C 预型件,再经 RMI 渗 Si,利用结构优势引导熔体渗透,制备出高密度、陶瓷相分布均匀的 C_f/C-ZrC-SiC 复合材料;2019 年, Ni 等^[33]结合 CVI 与 RMI 工艺,制备了

三维针刺 C_f/C-SiC-TiC 复合材料。这些研究表明,当前研究已形成以缺陷识别为先导、材料体系与工艺创新协同并进的发展模式,通过复合工艺、低温熔渗、坯体结构设计及多元组态等策略,系统应对 RMI 在纤维保护、结构均匀性、残余相控制与高温防护等方面的核心挑战,推动 UHTCMCs 向性能更可控、应用更可靠的方向发展^[34-37]。

RMI 制备的 UHTCMCs 按陶瓷相组成可分为 3 类:纯组元体系,即以单一陶瓷相为基体,如 C_f/C-ZrC、C_f/C-TiC 等;二元体系,即由 2 种陶瓷相复合改性,典型如 C_f/C-SiC-ZrC、C_f/C-ZrB₂-SiC、C_f/C-ZrC-TiC 等;多元体系,包含 3 种及以上陶瓷组元。多元体系根据其微观结构的均一性,又可进一步分为多元多相和多元单相 2 种类型。多元多相材料包含多种不同的陶瓷相(多为碳化物、硼化物),如 C_f/C-SiC-ZrC-TiC、C_f/C-ZrC-SiC-ZrB₂ 等;多元单相材料则由多种相似元素形成单一固溶体,如 C_f/C-(TiZrHfTa)C、C_f/C-(ZrNbHfTa)C 等多元碳化物及 (Me_{1/3}Hf_{1/3}Nb_{1/3})B₂ (Me=Ti, Zr, Ta) 等多元硼化物。其中,由 5 种及以上等摩尔或近等摩尔元素形成的单一固溶体,又被称为高熵 UHTCs^[38]。

2 RMI 制备 UHTCMCs 的体系与性能研究

C_f/C 复合材料具有高强模量、密度低、热膨胀系数小、耐烧蚀、化学惰性等一系列优点,是能够在 2000℃ 以上保持高强度的轻质高温结构材料。然而,传统的 C_f/C 复合材料因为存在易氧化问题,难以长时间在高温高速氧化性气流的剧烈冲刷下保持较低的烧蚀速率。采用 RMI 工艺将抗氧化耐烧蚀的陶瓷相如 ZrC、HfC、TaC、TiC、SiC 等加入 C_f/C 复合材料制备 UHTCMCs,可以有效提高 C_f/C 复合材料在高温极端条件下的抗氧化和抗烧蚀性能。

2.1 含纯组元 UHTCs 的陶瓷基复合材料结构和性能

含纯组元 UHTCs 的 UHTCMCs 是 RMI 工艺发展的起点,通过引入单一的超高温陶瓷相(如 SiC、ZrC、TiC)对 C_f/C 基体进行改性。此类材料结构明确、制备相对简单,旨在针对性解决 C_f/C 复合材料在特定温域的氧化或烧蚀短板。然而,单一陶瓷相往往

难以在宽温域、极端热-力耦合环境下提供全面且持久的保护,其固有局限推动了向多元复合体系演进。

含纯组元 UHTCs 的 UHTCMCs 根据引入陶瓷相的不同,主要可分为以下 2 类。(1) 碳化物体系,如 $C_f/C-ZrC$ 、 $C_f/C-TiC$ 等,其特点是熔点高、抗烧蚀性能优异。其中, ZrC 因综合性能与成本优势成为研究焦点; TiC 也有相关研究,其反应熔渗温度相对较低,但高温抗氧化性能逊于 ZrC 。值得注意的是,以纯 Hf 或纯 Ta 金属熔渗制备单一陶瓷相的 $C_f/C-HfC$ 或 $C_f/C-TaC$ 的报道相对极少,这主要受限于其极高的熔点所带来的工艺难题,故 Hf 、 Ta 常作为合金组元用于二元或多元体系。(2) 硅化物体系,以 $C_f/C-SiC$ 为代表,具有优异的抗氧化性(至 $1650^{\circ}C$)、良好的抗烧蚀

性、低密度。本节将以研究最为广泛、最具代表性的 $C_f/C-ZrC$ 和 $C_f/C-SiC$ 体系为例进行详细阐述,并辅以 $C_f/C-TiC$ 的案例,系统分析含纯组元 UHTCs 的 UHTCMCs 微观结构演化规律及其与性能的关联。RMI 制备的含纯组元 UHTCs 的 UHTCMCs 性能如表 1 所示。这里需要指出, SiC 尽管不属于 UHTCs 材料,但它是 RMI 工艺中最成熟的改性组元之一,所以这里对其进行阐述。该材料核心优势为在 $1650^{\circ}C$ 以下环境能够氧化生成致密的 SiO_2 层,为材料提供优异的抗氧化屏障。但由于 SiO_2 在高温下易发生挥发或被冲刷,导致该体系在超高温下的抗烧蚀性能较差, $2500^{\circ}C$ 环境下的线烧蚀率高达 $40.611\text{ }\mu\text{m/s}$ ^[39]。

表 1 RMI 制备的纯组元 UHTCMCs 性能

熔渗复合材料体系	弯曲强度/MPa	烧蚀参数	线烧蚀率/($\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	质量烧蚀率/($\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$)	参考文献
$C_f/C-SiC$	156.30	—	—	—	[40]
	196.70				
	175.30				
$C_f/C-TiC$	—	$2500^{\circ}C/60\text{ s}$	40.611	4.379	[39]
	—	$2500^{\circ}C/60\text{ s}$	37.222	5.385	[39]
	204.00 ± 17.00	—	—	—	[41]
$C_f/C-ZrC$	—	$2115^{\circ}C/15\text{ s}$	-0.600	0.180	[42]
		$2115^{\circ}C/30\text{ s}$	0.211	0.293	
		$2115^{\circ}C/45\text{ s}$	0.267	0.309	
		$2115^{\circ}C/60\text{ s}$	0.264	0.317	
	201.65 ± 12.73	$2670^{\circ}C/180\text{ s}$	16.250	6.500	[43]

由于 $C_f/C-SiC$ 在高温下的抗烧蚀性能较低,学者们开始通过 RMI 工艺将抗烧蚀性能优异的过渡金属碳化物引入 C_f/C 复合材料(如 ZrC 、 TiC)中,其中 $C_f/C-ZrC$ 因其抗高温烧蚀性、抗热震性能优良等特点成为研究热点。 $C_f/C-ZrC$ 复合材料由 C 、 ZrC 和 $\alpha-Zr$ 相组成,其中碳纤维束被 ZrC 包围,岛状 ZrC 颗粒分散在 $\alpha-Zr-ZrC$ 共晶相中^[44]。多孔 C_f/C 复合材料的纤维结构、密度、孔隙率及孔径分布会影响熔体的渗入、扩散和反应过程,直接影响 ZrC 陶瓷基体的分布和相对含量,从而对复合材料的性能产生影响。

C_f/C 多孔坯体的结构是 RMI 法制备 $C_f/C-ZrC$ 复合材料的基础。其开孔孔隙率、孔径分布及碳基体的分布主要由沉积工艺、前驱体类型及制备周期决

定,并直接影响后续 Zr 熔体的渗透与反应行为。研究^[45]表明,当 C_f/C 坯体中热解碳(PyC)含量适中时,坯体才具有合适的开孔孔隙率与孔径分布。这既保证了 Zr 熔体能够充分、均匀地渗入并与碳反应,生成连续且分布良好的 ZrC 陶瓷基体,又使得纤维与基体间能形成适于裂纹偏转和纤维拔出的界面结合状态。二者协同作用,使复合材料获得较高的强度与韧性,室温下的弯曲性能可达 $(201.65\pm 12.73)\text{ MPa}$ ^[43](表 1)。

在烧蚀性能方面,当 C_f/C 复合材料中引入 ZrC 改性后,材料的烧蚀性能得到了显著提高,在 $2115^{\circ}C$ 烧蚀 30 s ,线烧蚀率为 $0.211\text{ }\mu\text{m/s}$,质量烧蚀率为 0.293 mg/s ^[42](表 1),这主要归功于烧蚀过程中动态生成 ZrO_2 保护层的机制。在高温烧蚀环境下,表面 ZrC

被氧化生成 ZrO_2 。该 ZrO_2 层具有高熔点、低氧扩散率及在高温流下可形成黏性玻璃态的特性^[46],能有效阻隔氧气向内扩散和热量向基体传递,从而保护内部的碳组分和 ZrC 。烧蚀后表面物相分析常发现单斜和四方 ZrO_2 的混合物。保护层的有效性取决于其连续性与稳定性,在极端热流下表层 ZrO_2 可能呈熔融态并部分流失。同时,在烧蚀后的冷却阶段,残留的 ZrO_2 会经历从高温四方相向低温单斜相的转变,此过程伴随体积膨胀,从而导致在保护层内产生应力并诱发开裂或剥落,从而暴露下层材料,这是限制其长时间抗烧蚀能力的关键因素之一。此外,如果烧蚀温度未达到 ZrO_2 的熔点, ZrC 氧化后的氧化层通常呈现粉末状,涂层也易剥落,从而大大限制了 $\text{C}_f/\text{C}-\text{ZrC}$ 复合材料抗烧蚀温域,这也直接推动了材料设计向能够形成更稳定、更宽温域保护层的二元和多元复合体系演进。

2.2 含二元 UHTCs 的陶瓷基复合材料的结构和性能

为克服纯组元陶瓷体系性能单一、适用温域窄的不足,含二元 UHTCs 的 UHTCMCs 应运而生,其核心理念在于利用 2 种陶瓷相的协同与互补效应。通常一种组分(如 SiC)负责在中低温段形成连续、致密的玻璃态氧化层,实现良好的氧气阻隔;另一种高熔点组分(如 ZrC 、 HfC 、 TiC 或 ZrB_2)则作为超高温下的结构骨架,其氧化物能有效抵抗高温冲刷和热化学侵蚀。这种高低搭配的策略,使二元体系在保持一定力学性能的同时,实现了抗氧化烧蚀性能在更宽温度范围内的有效覆盖。

2.2.1 微观结构

含二元 UHTCs 的 UHTCMCs 的微观结构与多孔 C_f/C 坯体密度、熔渗合金比例、原材料密切相关。多孔 C_f/C 坯体的密度决定其内部 PyC 与孔隙的相对含量,进而调控 UHTCMCs 中陶瓷相的分布与组成。对 $\text{C}_f/\text{C}-\text{ZrC}-\text{SiC}$ 的 SEM 表征(图 2^[47])显示,随着多孔 C_f/C 坯体密度升高,复合材料孔隙率降低;从 $\text{ZrC}-\text{SiC}$ 涂层到基体中心存在密度梯度,涂层致密性与基体结合性提升,裂纹数量减少,且裂纹源于熔渗后冷却过程中涂层与基体的热膨胀应力差。

在反应熔渗过程中,熔渗合金的比例是决定最终陶瓷相组成、分布及微观结构的关键因素,其影响通过改变熔体性质、反应顺序及产物相平衡来实现。在

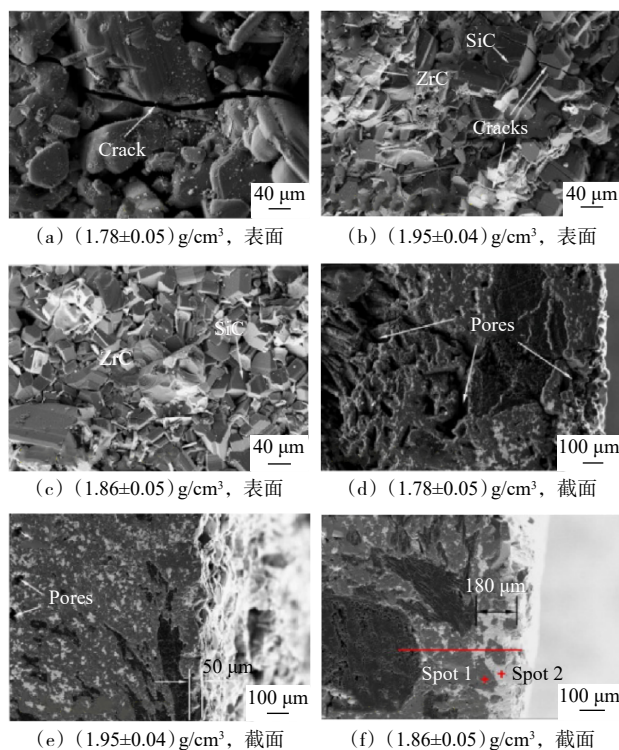


图2 不同密度 $\text{C}_f/\text{C}-\text{SiC}-\text{ZrC}$ 复合材料的表面和截面形貌

富锆合金(如 $\text{Zr}-5\%$ (质量分数) Si)反应熔渗过程中,尽管热力学与浓度因素均预示 ZrC 应优先生成,但微观结构^[48]明确显示形成了 $\text{PyC}-\text{SiC}-\text{ZrC}$ 梯度界面,其中 SiC 作为中间层优先生成。这一现象由界面反应动力学与扩散控制主导,当 $\text{Zr}-\text{Si}$ 熔体接触碳基体时,原子尺寸小、扩散快的 Si 在动力学上更易抢占 C 表面反应位点,形成初始 SiC 薄膜。该薄膜随即成为扩散屏障,将反应转为受原子通过固体层扩散控制的模式。由于 Si 在 Zr 基熔体中的扩散系数显著高于 Zr ,其能持续补充至界面,维持 SiC 层生长,并迫使后续 ZrC 在 SiC 层外侧形成。因此, SiC 的优先生成是动力学竞争的结果,其形成的梯度结构有效缓解了热失配应力,提升了材料完整性。当使用富 Si 合金(如 Zr 、 Si 质量比为 1:4)时^[2],熔渗后,复合材料由 C 、 ZrC 、 SiC 组成,纤维/基体区域常为 ZrC 与 SiC 的混合相。在此情况下, Si 会迅速且大量地与 C 反应生成 SiC ,这可能过早地局部堵塞孔隙或包裹碳源,从而阻碍了 Zr 与 C 的进一步接触与反应。未能完全参与生成碳化物的过量 Zr 和 Si 生成低熔点锆硅化合物,成为材料在高温下的薄弱环节,损害其高温性能。

2.2.2 力学性能

在 RMI 制备 UHTCMCs 的过程中,其力学性能

核心取决于多孔 C_f/C 坯体的碳纤维预制体结构(碳纤维种类、纤维编织方式等)、初始孔隙结构与纤维/陶瓷基体界面状态。在碳纤维预制体结构确定的情况下,通过优化坯体孔隙结构以制备均匀致密基体,并借助界面工程调控界面结合行为,是协同优化 RMI 复合材料综合力学性能的关键。表 2 汇总了相关典型二元体系的性能数据。

多孔 C_f/C 坯体密度对 RMI 制备的含二元 UHTCs 的 UHTCMCs 力学性能呈先上升后下降的调控趋势。适宜的坯体密度通常对应着合理的开孔孔隙率与孔径分布,这确保了金属熔体能够借助毛细力充分、均匀地渗入坯体内部。充分的渗透使得熔体能与坯体中的 C 充分反应,生成连续且分布相对均匀的陶瓷基体,能更有效地传递载荷。若坯体孔隙率过低或过高,则与含纯元 UHTCs 的 UHTCMCs 力学性能影响机制一样,均导致生成的复合材料力学性能不佳。

纤维与多重陶瓷基体间的界面状态是决定二元体系力学性能的关键因素,其复杂性高于纯组元体系。二元体系通过多重界面的引入,实现了载荷传递与能量耗散的解耦。外力作用下,碳基体通过界面将载荷传递至碳纤维,裂纹优先在脆性陶瓷基体中萌生。以 $C_f/C-ZrC-SiC$ ^[49] 为例,其断口可观察到显著的纤维拔出痕迹,这源于熔体渗入后,碳纤维、PyC 与生成的 ZrC、SiC 相间存在较大热失配,冷却后会在界面区域产生残余应力,此应力场会影响界面的微观结构和结合特性。在弯曲载荷下,裂纹倾向于沿此应力场或相对薄弱的界面路径扩展,而不是直接穿透纤维,从而宏观上表现出较高损伤容限的断裂行为。此外,RMI 工艺制备的 UHTCMCs 力学性能具有显著的温度依赖性,高温下残余应力的松弛与界面状态的演化是影响其性能的关键因素。Zeng 等^[55]和 Marumo 等^[56]对 Zr-Ti 合金改性的 C_f/C 复合材料研究表明,其载荷-位移曲线在室温下呈现典型的脆性断裂特征,而在 1500℃ 时,ZT50(Zr、Ti 摩尔比为 1:1)的断裂韧性较高(约为 $4.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$),这主要归因于高温下由热失配产生的残余应力得到部分松弛,同时界面可能发生微区反应或结构调整,影响了裂纹扩展路径。与之相应,材料的高温抗弯强度通常较室温强度有所下降(表 2),这主要与基体及界面在高温下承载能力的变化有关。

2.2.3 抗氧化烧蚀性能

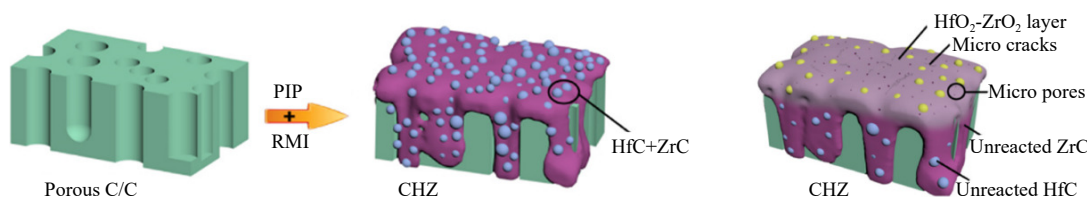
与含纯组元 UHTCs 的 UHTCMCs 相比,含二元 UHTCs 的 UHTCMCs 在较宽温域下利用 2 种陶瓷相的协同与互补效应在抗氧化烧蚀性能上具有更好的表现。含二元 UHTCs 的陶瓷基复合材料的抗氧化与抗烧蚀性能受其陶瓷相组成、分布及基体连续性的协同控制,而这些微观结构特征在很大程度上由多孔 C_f/C 坯体的初始孔隙结构和熔渗合金的成分共同决定。

多孔 C_f/C 坯体的密度是调控上述结构,进而影响抗烧蚀性能的关键工艺参数。适宜的坯体密度保证形成连续且含量充足的陶瓷基体网络,该网络在烧蚀环境中可氧化生成黏稠的玻璃相和高熔点的氧化物骨架,共同构成动态保护层,有效阻隔氧气与热量向内传递。例如,在 $C_f/C-ZrC-SiC$ 中,烧蚀过程中致密的 ZrC-SiC 可以通过形成保护性的玻璃状 ZrO_2 和 SiO_2 氧化物层协同抵抗烧蚀。若坯体密度过低、孔隙率过高,则熔渗反应后陶瓷相总量不足、分布稀疏,难以形成连续有效的保护层,材料在烧蚀下易被快速侵蚀,在 2300℃ 下烧蚀 30 s,线烧蚀率达到 $2.33 \text{ }\mu\text{m/s}$ ^[47](表 2)。反之,若坯体密度过高、孔隙率过低,则会阻碍熔体渗透,导致陶瓷相分布不均、基体中出现未反应区域或缺陷。这种结构不均匀性会削弱保护层的完整性,并在烧蚀的极端热力耦合下成为薄弱环节,反而损害其长期抗烧蚀性能^[47]。

UHTCMCs 在极端环境下的烧蚀过程涉及热-化学侵蚀与机械剥蚀/冲刷的复杂耦合。热化学烧蚀是材料组元与高温含氧气氛发生的氧化反应,而机械剥蚀则源于高速热流的剪切力对表面产物层及基体产生的物理剥落作用。对于 $C_f/C-ZrC-TiC$ 体系,其烧蚀表面主要由 C、 $ZrTiO_2$ 与 ZrO_2 组成,其抗烧蚀性能取决于 $ZrTiO_2-ZrO_2$ 复合氧化层的优化组合。在 $C_f/C-ZrC-HfC$ 体系中,由于 HfC 与 ZrC 晶体结构相似且互溶度高,其氧化产物 HfO_2 与 ZrO_2 易于在烧蚀高温下形成连续固溶体。该 ZrO_2-HfO_2 固溶体屏障层具有比单一氧化物更高的热稳定性与更低的氧扩散率,从而显著提升材料的抗烧蚀能力(图 3^[17])。在另一类重要的二元体系——含硼化物的 $C_f/C-SiC-ZrB_2$ 复合材料中,其抗烧蚀机制则呈现不同特点。研究表明,其烧蚀过程的核心在于形成一层连续的 SiO_2-ZrO_2 玻璃层^[57-58]。该保护层结合 SiO_2 的良好流动性与 ZrO_2 的

表 2 RMI 制备的二元 UHTCMCs 性能

熔渗复合 材料体系	多孔C _f /C复合 材料密度/(g·cm ⁻³)	熔渗复合材料 密度/(g·cm ⁻³)	弯曲强度/ MPa	烧蚀参数	线烧蚀率/ (μm·s ⁻¹)	质量烧蚀率/ (mg·s ⁻¹)	参考文献
C _f /C-ZrC-SiC	1.12	1.78	20.14±1.08	2300℃/30 s	2.33	2.06	[47]
	1.30	1.95	47.02±4.06		1.33	1.65	
					0.67	0.24	
	1.51	1.86	70.57±6.11	2300℃/60 s	0.33	0.28	[48]
				2300℃/90 s	1.44	0.21	
				2500℃/30 s	1.00	5.67	
	1.40	3.29	—	2500℃/60 s	4.66	2.97	[48]
				2500℃/90 s	4.45	3.03	
	1.20	2.73	226.37±4.13	2500℃/30 s	-1.67	3.30	[2]
	1.21	2.78	116.94±4.59		-0.83	1.54	
	1.41	2.78	323.30	1800℃/600 s	2.37	1.26	[49]
	1.40	2.35	205.00±8.00	3000℃/20 s	4.00	—	[50]
	1.39	2.42	143.50±11.20	2500℃/60 s	5.90	1.21	[51]
				2000℃/60 s	0.50	0.46	
	1.25	2.78	164.00±8.00	—	—	—	[52]
C _f /C-SiC-ZrC	1.40	2.35	205.00±8.00	3000℃/20 s	4.00	—	[50]
	0.55	1.31	139.68				[53]
	0.55	1.40	162.80	—	—	—	
	0.55	1.39	128.95				
C _f /C-ZrC-TiC				2000℃/60 s	6.00	3.20	[54]
	1.30	2.54	—	2500℃/60 s	2.00	2.30	
				3000℃/60 s	16.00	4.30	
				2000℃/60 s	9.00	3.60	[55]
	1.30	2.31	—	2500℃/60 s	19.00	9.50	
				3000℃/60 s	31.00	1.60	
	1.38	2.38			-3.00	1.92	[55]
	1.32	2.50	—	2500℃/30 s	-2.30	1.67	
	1.21	2.78			-1.00	1.54	
	1.60	2.20	162.00(室温) 159.00(1500℃)				[56]
C _f /C-ZrC-HfC							
C _f /C-HfC-SiC	1.25	3.78	201.00±5.00	—	—	—	[52]
C _f /C-SiC-ZrB ₂	1.10	2.25	—	2000℃/60 s	13.00	1.40	[57]
	1.20	2.30	—	2000℃/60 s	13.00	1.40	[58]
	0.90	2.82	115.67±8.85	—	—	—	[59]
	1.50	2.59	230.00	—	—	—	[60]

图3 C_f/C-ZrC-HfC 复合材料制备和烧蚀机制示意

高温稳定性,具高黏度、低蒸气压及优异的氧扩散阻挡能力,能有效愈合表面裂纹并抵抗高速气流冲刷。

2.3 含多元(包括高熵)UHTCs 的陶瓷基复合材料结构和性能

随着航天器面临的热环境愈发极端与复杂,对热防护材料性能的可靠性和宽温域耐久性提出了更高要求。二元体系虽已大幅提升性能,但其组元有限,氧化层成分与性能的可调范围仍然受限,难以应对长时间、超高温、高焓气流的综合考验。为此,研究前沿转向了一些多元(含高熵)UHTCMCs。多元体系通过引入3种及以上陶瓷组元,旨在实现多重目标:一是通过固溶强化与细晶强化提升基体本征力学性能;二是利用更多样化的氧化产物在烧蚀表面形成成分与结构更优化的复合氧化层,兼具高熔点骨架与低黏度玻璃相的优点,从而在更宽温域下仍具备优异的自愈合与抗冲刷能力;三是部分体系通过形成单一固溶体(例如高熵陶瓷),获得独特的熵稳定效应与卓越的高温相稳定性。

2.3.1 微观结构

UHTCMCs 的性能取决于结构设计,其中陶瓷基体的成分与分布是材料在超高温极端环境下长期服役的关键,通过多元改性可有效改善 UHTCs 的致密化程度、力学性能及抗氧化抗烧蚀性能。多元多相体系因烧蚀过程中可生成多种功能氧化物,能调控氧化层黏度与力学性能,解决单一陶瓷相抗烧蚀温域窄的问题;而多元单相(含高熵)陶瓷凭借独特组成、微观结构及可调性,更具结构稳定性、高硬度及优异力学性能,近年来备受关注。

Zeng 等^[39]为提升 SiC-Zr 二元体系的高温抗烧蚀性能,通过 RMI 制备 SiC-ZrC-TiC 多元多相 UHTCMCs,利用 Ti 的超高温特性形成锆钛碳化物(图 4^[30])。微观结构显示,纤维束间陶瓷均匀形成表明金属熔体在 RMI 过程中渗透性良好;无纤维区中 Zr_{1-x}Ti_xC(亮相)与 SiC(暗相)相互镶嵌,Zr_{1-x}Ti_xC 固溶体在冷却过程

中析出富 Ti 颗粒,Zr 与 Ti 在碳化物基体中均匀分布,进一步提升复合材料烧蚀性能。同样基于 RMI 工艺,Kou 等^[52]的研究聚焦于在 SiC-ZrC 二元体系中引入 HfC 以构建三元体系。该体系中形成的铪锆碳化物与铪锆硅化物,可提供分级组合的保护性氧化物,从而增强高温防护效果。

近年含 5 种及以上阳离子的高熵 UHTCs 因优异性能引发关注。Guo 等^[18]通过 RMI 制备多元单相 C_f/C-(TiZrHfNbTa)C 高熵陶瓷基复合材料,微观结构分析显示 C_f/C 坯体中纤维束间的孔隙被完全填充,形成大量连续陶瓷相,且陶瓷相紧密包裹纤维束,仅少量未反应 TiZrHfNbTa 合金残余,表明制备温度下合金熔体可在毛细力作用下充分渗透坯体,且 Ti、Zr、Hf、Nb、Ta 5 种元素在陶瓷相中无元素富集区,分布均匀且原子比例接近摩尔比,确认为高熵陶瓷相。相较于多元多相 UHTCMCs,多元单相体系的组分均一性更优。

2.3.2 力学性能

含多元 UHTCs 的 UHTCMCs 兼具陶瓷耐烧蚀、耐冲刷特性与复合材料低脆性、高可靠性优势,其力学性能核心取决于连续碳纤维等增强体的强化作用,纤维的拔出、界面脱黏等机制可缓解裂纹扩展,避免灾难性破坏^[61]。RMI 制备的该类复合材料力学性能如表 3 所示。

采用 RMI 工艺制备的多元多相 UHTCMCs,通过引入更多组元构建了更为复杂的多相界面网络,进而对力学性能产生调控效应。Kou 等^[52]通过 RMI 制备的 C_f/C-HfC-ZrC-SiC 复合材料,室温抗弯强度达 247 MPa(表 3),1200℃ 氧化 15 min 后仍保持 213 MPa,未氧化与氧化试样均表现为假塑性断裂,陶瓷基体对纤维的有效保护使材料兼具力学稳定性与抗氧化性;Pi 等^[63]结合 RMI 与真空压力浸渍制备的 C_f/C-SiC-ZrB₂-ZrC 复合材料,抗弯强度达 380 MPa(表 3),断口可见裂纹偏转、界面脱黏及纤维拔出,假塑性行为

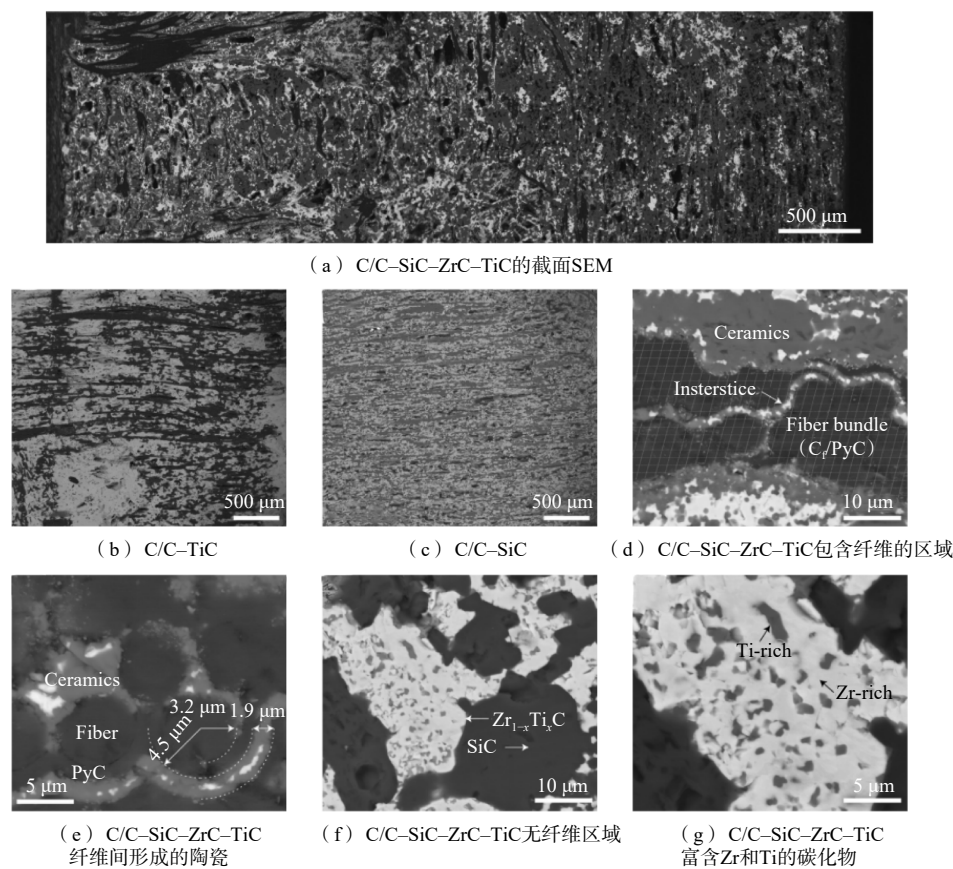


图 4 SiC-ZrC-TiC 三元多相 UHTCMCs 微观结构

表 3 RMI 制备的多元 UHTCMCs 性能

熔渗复合材料	熔渗复合材料 密度/(g·cm ⁻³)	弯曲强度/ MPa	烧蚀参数	线烧蚀率/ (μm·s ⁻¹)	质量烧蚀率/ (mg·s ⁻¹)	参考文献
C _f /C-HfC-ZrC-SiC	3.62	210.00±15.36	2200℃/120 s	-1.47	0.84	[62]
	3.00	237.26±17.57	2300℃/120 s	-1.67	1.18	
	3.20	238.00±20.42	2200℃/120 s	-1.58	0.88	
	3.34	247.00±6.00	—	—	—	
C _f /C-SiC-ZrB ₂ -ZrC	2.23	380.00±9.00	3000℃/120 s	2.00	—	[63]
C _f /C-SiC-ZrC-ZrB ₂	2.42	—	2500℃/60 s	0	0.23	[64]
C _f /C-SiC-ZrC-TiC	3.23	—	2500℃/60 s	0	0.06	[39]
C _f /C-ZrC-TiC-SiC	2.50	—	(4.2 MW/m ²) 30 s	66.00	4.11	[65]
	3.06	125.88±6.23	2200℃/80 s	2.29	1.30	
			2200℃/40 s	1.47	1.04	
	3.89	195.27 ± 11.11	2200℃/80 s	-1.02	-0.10	
			2200℃/40 s	-2.33	-0.43	
	3.69	156.17±10.22	2300℃/80 s	-1.29	-0.61	
C _f /C-(HfZrTi)C	8.65	—	2300℃/120 s	-2.00	0.84	[19]
C _f /C-(HfZrTiTa)C	—	—	2200℃/120 s	-2.80	0.83	
C _f /C-(HfZrTiNb)C	—	—	2200℃/120 s	-2.70	-1.31	
C _f /C-(TiZrHfNbTa)C	3.97	584.20	2000℃/180 s	0.60	0.90	[67]
	3.85	612.60	2000℃/120 s	0.80	1.20	[18]

显著,高界面结合强度的 $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ 基体延迟裂纹扩展,同时纤维束进一步提升承载能力;Zhang 等^[66]通过 RMI 制备的 $\text{C}_f/\text{C-HfC-ZrC-TaC-SiC}$ 复合材料呈假塑性断裂,其中弯曲强度最高达 (195.27 ± 11.11) MPa,多元陶瓷相的协同作用既提升纤维保护效果,又通过组元间固溶强化改善力学性能。

多元单相(含高熵)UHTCMCs 因单一固溶体结构的均一性与固溶强化优势,力学性能更优。Guo 等^[18]以 RMI 快速制备的 $\text{C}_f/\text{C-(TiZrHfNbTa)}\text{C}$ 高熵陶瓷基复合材料,抗弯强度达 612.6 MPa,较 C_f/C 坯体显著提升,断口形貌显示陶瓷相紧密包裹纤维;He 等^[67]采用相同工艺制备的高熵 UHTCMCs,抗弯强度亦达 584.2 MPa,其抗弯性能优于 $\text{C}_f/\text{C-SiC}$ 复合材料及 C_f/C 坯体。从表 3 中可以看到,多元单相 UHTCMCs 相对于多元多相 UHTCMCs 力学性能有较大提高,这得益于多元单相 UHTCMCs 的特殊微观结构,即其原子尺度均匀的单一固溶体相。相较于多元多相体系中不同陶瓷相之间的异相界面,单一固溶体相内部不存在化学成分突变的弱界面,从而减少了因热膨胀失配和弹性模量差异引起的微观应力集中,延缓了裂纹萌生。更重要的是,多种主元元素在晶格中固溶会引起显著的晶格畸变,产生强烈的固溶强化效应,能阻碍位错运动,从而提升材料的强度与高温稳定性。

2.3.3 抗氧化烧蚀性能

含二元 UHTCs 的 UHTCMCs 抗氧化与抗烧蚀性能存在一定的局限,单一碳化物或硼化物难以适配宽温域防护需求。相比之下,多元多相 UHTCMCs 在烧蚀过程中可生成多种氧化物,通过调控氧化层的黏度、致密性及自愈合能力来协同增强保护作用^[68-69]。RMI 制备该类复合材料的抗烧蚀性能如表 3 所示。采用 RMI 工艺制备多元 UHTCMCs 的研究中,Zeng 等^[39]制备的 $\text{C}_f/\text{C-SiC-ZrC-TiC}$ 三元多相复合材料,在 2500°C 下质量烧蚀率达 $0.008 \text{ mg}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$,归因于高黏度、低挥发性的多相氧化层保护;Zhao 等^[70-71]研究 $\text{C}_f/\text{C-ZrC-SiC-ZrB}_2$ 的循环烧蚀行为,发现 $2.38 \text{ MW}/\text{m}^2$ 与 $4.18 \text{ MW}/\text{m}^2$ 热通量下, $30 \text{ s} \times 4$ 循环烧蚀表面温度低于 $60 \text{ s} \times 2$,且因 ZrO_2 相变引发的热应力导致前者质量与厚度损失更大;Liu 等^[32]通过双碳基体优化多孔 C_f/C 骨架,RMI 制备的 $\text{C}_f/\text{C-SiC-(Zr}_x\text{Hf}_{1-x})\text{C}$ 复合材料表现出优异烧蚀性能,中等温度下 ($1766 \sim$

1853°C) SiC 与 $(\text{Zr}_x\text{Hf}_{1-x})\text{Si}_2$ 起主导作用,高温下 (约 2187°C) $(\text{Zr}_x\text{Hf}_{1-x})\text{O}_2$ 填充熔融 Si-Zr-Hf-O 形成保护,质量烧蚀率较 PyC 填充 C_f/C 材料降低 $50\% \sim 68\%$;Zhang 等^[66]RMI 制备的四元多相 $\text{C}_f/\text{C-HfC-ZrC-TaC-SiC}$,在 2200°C 、 80 s 、 $4.2 \text{ MW}/\text{m}^2$ 烧蚀后,质量烧蚀率与线烧蚀率分别为 -0.10 mg/s 和 $-1.02 \mu\text{m/s}$,得益于 $(\text{Hf,Zr})_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 、 $(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$ 与 SiO_2 组成的致密氧化物层抑制氧侵入。

硼化物(如 ZrB_2)作为 UHTCs 的重要组成部分,在多元复合材料体系中的研究较为广泛。其氧化生成的 B_2O_3 玻璃相在较低温度下可有效愈合裂纹,但高温下易挥发。为此,研究多集中于将 ZrB_2 与 ZrC 、 SiC 等碳化物复合,以协同提升材料宽温域抗烧蚀性能。研究显示,通过 RMI 及其复合工艺可有效制备含 ZrB_2 的多元陶瓷基复合材料。例如,Pi 等^[63]采用 RMI 与真空压力浸渍结合制备了 $\text{C}_f/\text{C-SiC-ZrB}_2\text{-ZrC}$ 复合材料,其抗弯强度达 380 MPa,烧蚀中形成的 Zr-Si-O 玻璃与致密 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 层显著提升了抗烧蚀性。Wang 等^[72]通过 PIP-RMI 工艺研究了 ZrB_2 含量对 $\text{C}_f/\text{C-ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ 复合材料烧蚀行为的影响,发现适量 ZrB_2 (约 6.67% 质量分数)可促进形成致密氧化层,使烧蚀率大幅降低。此外,Chen 等^[73]从坯体孔隙结构角度揭示了其对熔渗均匀性与最终性能的影响,为工艺优化提供了依据。因此,含硼碳化物的多元体系已成为抗烧蚀复合材料设计的重要方向,当前研究侧重于组分优化、结构调控及界面设计,以进一步提升其在超高温环境中的可靠性。

受高熵合金启发,高熵陶瓷及多元陶瓷近年来得到发展,但其设计优化需大量实验,成本高且耗时,因此明确组分、氧化行为与烧蚀性能的关联至关重要^[74]。Ye 等^[19]结合热力学分析,通过 RMI 将 3 种多元碳化物(Hf-Zr-Ti 、 Hf-Zr-Ti-Ta 、 Hf-Zr-Ti-Nb)引入多孔 C_f/C ,提出多组分 UHTCMCs 烧蚀性能预评估方法,利用热力学图确定烧蚀温度下优先氧化组分顺序,结合骨架型与填充型金属组分的热物理性质分析预估性能,该方法经实验验证,为多组分 UHTCMCs 组成设计提供依据。He 等^[67]以 TiZrHfNbTa 高熵合金为阳离子源、 C_f/C 坯体碳为碳源,通过 RMI 快速制备致密 $\text{C}_f/\text{C-(TiZrHfNbTa)}\text{C}$ 高熵陶瓷基复合材料,其线烧蚀率与质量烧蚀率分别达 $0.6 \mu\text{m/s}$ 和 0.9 mg/s ,

烧蚀过程中形成 HfZrO_4 、 TiNbTaO_7 、 $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 、 $\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ 、 ZrO_2 与 HfO_2 复合氧化物层, 结合高熵合金晶格畸变有效抑制氧侵入。目前多元单相 UHTCMCs 研究关注度日益提升, 其相对多元多相体系 UHTCMCs 的抗烧蚀性能优势仍需更多研究探明。

2.4 UHTCMCs 性能比较

2.4.1 力学性能比较

根据上文总结归纳的 RMI 制备 UHTCMCs 的力学性能(表 1~表 3), 对不同材料体系的抗弯性能进行了总结比较, 如图 5 所示。通过对不同组元体系 RMI 制备 UHTCMCs 的抗弯强度进行对比分析, 可以发现材料的力学性能与其化学组分的复杂程度呈现出正相关性。纯组元体系 $\text{C}_f/\text{C}-\text{SiC}$ 、 $\text{C}_f/\text{C}-\text{TiC}$ 及 $\text{C}_f/\text{C}-\text{ZrC}$ 的抗弯强度稳定在 200 MPa 左右。引入第二相陶瓷组分后, 二元材料体系表现出一定的性能波动。虽然部分组合因界面相容性或残余应力问题导致强度有所下降, 但诸如 $\text{C}_f/\text{C}-\text{SiC}-\text{ZrC}$ 等体系已表现出向 300 MPa 跨越的潜力, 说明组分间的协同效应初步显现。随着组元向多元化发展, 材料的抗弯强度提升尤为显著。特别是 $\text{C}_f/\text{C}-(\text{TiZrHfNbTa})\text{C}$ 高熵陶瓷基复合材料, 其抗弯强度突破了 600 MPa, 相较于传统单一组元材料提升了约 200%。例如, Kou 等^[62]通过 RMI 制得二元 $\text{C}_f/\text{C}-\text{ZrC}-\text{SiC}$ 的密度仅为 $(2.57\pm0.21)\text{g}/\text{cm}^3$, 抗弯强度为 $(198.92\pm12.60)\text{MPa}$, 与此同时通过 RMI 制备三元 $\text{C}_f/\text{C}-\text{HfC}-\text{SiC}-\text{ZrC}$ 的密度为 $3.62\text{g}/\text{cm}^3$, 弯曲强度

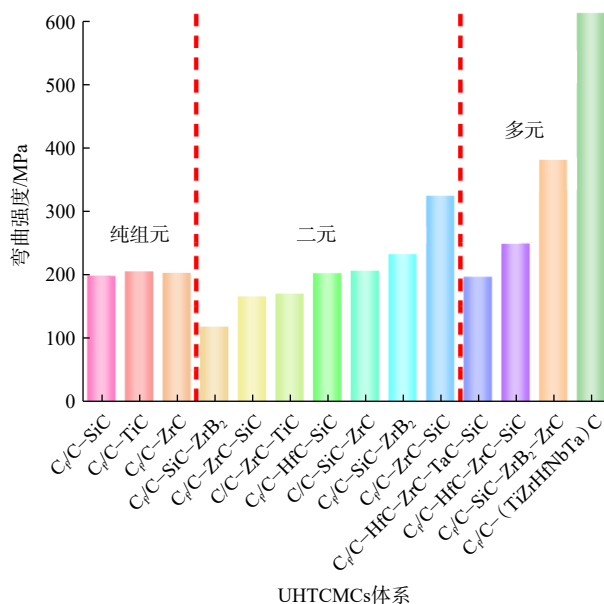


图 5 RMI 制备的不同体系 UHTCMCs 弯曲性能

达到 $(238.37\pm20.42)\text{MPa}$ 。另外, 多元 UHTCMCs 的基体中能够生成单相固溶体。单相固溶体由于含有不同金属元素, 导致晶格结构的局部不均匀性, 从而阻碍位错的运动并产生固溶强化效应, 进而提高复合材料的抗弯强度。除此之外, 原位高熵陶瓷的引入以及残余的高熵合金相的增强和高度致密化, 显著提升了高熵 UHTCMCs 的力学性能。

UHTCMCs 中的组元数显著影响纤维与基体的界面结合, 从而直接影响其强度和断裂方式。含二元和三元 UHTCs 的 UHTCMCs 熔渗温度较低, 且纤维表面附着的热解碳能有效保护碳纤维, 所以熔渗合金对纤维/基体界面的破坏较小, 因此在外力作用下通常表现出假韧性断裂行为。然而, 高熵陶瓷基复合材料的力学性能表现出一定的复杂性。如前文所述, 其基体本身因固溶强化效应而具有较高的本征强度, 这贡献了材料较高的抗弯强度。但是, 其制备工艺通常涉及电弧熔炼高熵合金及高温熔渗, 较高的熔渗温度易导致碳纤维损伤和纤维/基体界面反应, 弱化了界面结合。同时, 冷却过程中陶瓷基体与碳纤维之间显著的热膨胀系数差异会引发较大的残余应力, 并可能产生微裂纹。这些因素共同导致了材料断裂韧性的下降和损伤容限的降低。因此, 尽管其强度较高, 但在断裂过程中, 裂纹一旦萌生便容易迅速扩展, 宏观上通常表现为脆性断裂特征, 这与具有较弱界面、能发生纤维大量拔出的假塑性断裂的二元/三元体系形成鲜明对比。此外, 还需要指出的是, 复合材料的力学性能还显著受碳纤维预制体结构及制备工艺参数的影响^[75], 不少文献没有给出具体的预制体和具体工艺参数, 直接横向对比复合材料的力学性能可能会存在一些误判。但是综合来看, 在预制体结构相近的条件下, 含多元 UHTCs 的陶瓷基复合材料总体上表现出较高的力学性能。

2.4.2 抗氧化烧蚀性能比较

UHTCMCs 的抗氧化、耐烧蚀是其核心服役指标, 基于表 1~表 3 中的各体系的抗烧蚀性能, 绘制了 RMI 法制备 UHTCMCs 的抗烧蚀性能对比图 6(2000~2670 °C), 从图中可以看出多元体系 UHTCMCs 的抗烧蚀性能优于二元和纯组元 UHTCMCs。多元体系 UHTCMCs 抗烧蚀的核心机制是表面形成“中等黏度和低饱和蒸汽压”的致密氧化层, 中等黏度可修复表

面气孔与裂纹并抵抗机械冲刷,低饱和蒸汽压能减缓氧化层挥发,从而阻断氧扩散与机械剥蚀。

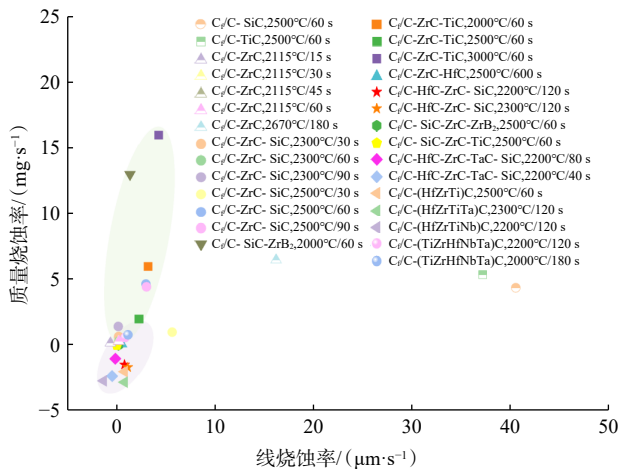


图6 RMI制备的不同体系UHTCMCs抗烧蚀性能
(2000~2670℃)

含纯组元超高温陶瓷的UHTCMCs氧化后难以构建致密氧化层,抗氧化性能较差。为改善这一问题,研究中常引入高熔点组元(如 ZrO_2 、 HfO_2)作为骨架,低熔点组元(如B、Si)作为孔隙愈合剂。如RMI制备的含二元UHTCs的UHTCMCs中,B、Si可在中低温下分别生成 B_2O_3 、 SiO_2 ,与 $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ 形成低共熔氧化物,填充裂缝与气孔;同时 $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ 骨架能降低氧化层挥发性消耗,减缓氧扩散速率,使二元体系的高温氧化层稳定性与自愈性显著提升,氧化及烧蚀性能优于纯组元体系。

但二元体系的保护机制存在温域局限,1000℃以上 B_2O_3 蒸发导致保护失效,1200~1650℃中温下SiC可增强抗氧化性,但高温下SiC会从“被动氧化”转为“主动氧化”,生成气态SiO而非熔融 SiO_2 ,失去保护作用。因此,三元及以上多元多相体系凭借更优的性能可调性成为研究重点。如Zeng等^[39]通过RMI制备的 $\text{C}_f/\text{C}-\text{SiC}-\text{ZrC}-\text{TiC}$ 三元多相复合材料,在2500℃、60 s氧乙炔烧蚀下表现出近零烧蚀行为,归因于 $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 颗粒分散于 SiO_2 中形成的多相氧化层,兼具高黏度与低挥发性,可抵抗超高温挥发与高速气流冲刷;Zhang等^[66]在RMI制备的 $\text{HfC}-\text{ZrC}-\text{SiC}$ 体系中引入TaC,形成致密的 $(\text{Hf,Zr})_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 、 $(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$ 与 SiO_2 复合氧化层,进一步抑制氧侵入与碳纤维损伤,拓宽了材料抗烧蚀的适用温区。相比之下,多元单相UHTCMCs因其结构的均一性,兼具高硬度、高温断

裂强度及较宽温域优异抗氧化性。其优势源于3方面:一是更致密的氧化层结构;二是氧化产物成分差异带来的氧扩散阻挡能力不同,且高温下氧化产物的固液转变可吸收热量,液态产物黏度可调控保护效果;三是单相固溶体陶瓷原子尺度均一性好的显著优势是更快且更易生成特殊结构的固溶体氧化保护层。在这些特殊结构固溶体氧化层中,通过其均匀混合的异质原子的摩擦作用可以提升其氧化物黏度,从而超过单原系氧化物黏度;抑或提升氧化物的熔点,从而超过单原系氧化物的熔点^[76],进而提升氧化保护层在极端高温环境下的生存能力。但多元单相体系的成分复杂性也带来挑战,多组分熔融渐进性与成分依赖的氧化顺序,对制备“组分均匀、纤维损伤小”的复合材料提出更高要求,而这直接影响最终抗烧蚀性能。还需指出的是,加入不同陶瓷组元的比例及其均匀性亦显著影响材料的抗烧蚀性能。如多种低熔点元素的加入会大大降低抗烧蚀的温度极限。因此,组元的选择和组分的添加比例需进行科学的设计。

3 挑战与展望

3.1 当前RMI制备UHTCMCs中存在的挑战

RMI法制备UHTCMCs具备低成本、短周期、近净成形等优势。航空航天技术发展使热防护结构材料服役环境更加恶劣,对其抗氧化、抗烧蚀、力学性能及轻量化要求愈发苛刻,该方法因此成为热防护结构材料设计与制备的研究热点,但也面临新挑战。

1) RMI法需熔融金属/合金和坯体接触并渗入,熔渗组元增多、高熔点组元加入会使熔渗温度升高,损伤碳纤维并降低复合材料力学性能。且熔融合金与坯体反应不完全,一些低熔点残留金属相热稳定性差,会影响材料高温性能。因此,通过控制熔渗体系组成等手段实现低温反应熔渗从而获得性能优异的UHTCMCs,是RMI工艺亟待解决的重点问题。当前的研究表明,熔盐辅助反应熔渗为降低反应熔渗温度对碳纤维的损伤具有较好的效果^[77-79],可以为这方面研究提供较好的借鉴。

2) 熔体合金与坯体反应易产生不良副产物,难以通过调控熔渗剂添加量精确控制陶瓷相含量。特别是对于多组元体系,其目标陶瓷物相的组成相对复

杂。因此,通过调控 C_f/C 复合材料孔隙率、反应温度、反应时间以及合金元素的合理设计与配比,实现陶瓷相含量和物相的精准控制,是 RMI 工艺的核心难点之一。

3) 多孔 C_f/C 复合材料中孔隙结构呈复杂化特征,熔体在基体不同部位的渗入必然存在一定差异。坯体孔隙结构不均会导致 RMI 反应停止、熔渗不均及熔体残余,降低陶瓷转化率和材料性能的均一性。孔径大小及分布越均匀,越有利于获得均匀致密、力学性能和高温性能好的 UHTCMCs。因此,通过多孔 C_f/C 复合材料孔隙结构的设计等实现陶瓷相分布的精确控制,也是 RMI 工艺需要解决的难点问题。

3.2 未来发展趋势和展望

随着 UHTCMCs 在航空航天、国防、能源、医疗和运输领域的快速发展,RMI 制备 UHTCMCs 具有以下 4 个方面的发展趋势。

1) 从纯组元到多元熔渗体系,RMI 制备 UHTCMCs 工艺在近几十年间呈现了大量研究成果。但目前的研究仍集中在熔渗体系的扩展和单一工艺因素对熔渗效果的影响上,尚未形成完整的反应熔渗理论体系。未来应通过系统性研究建立完整的反应熔渗理论体系,进一步扩大 RMI 方法在 UHTCMCs 制备方面的应用。

2) 制备工艺优化。通过改进和创新 RMI 工艺方法和参数,可以实现更高的制备效率和更低的成本。例如,优化熔融剂的选择和比例,改进熔渗剂与反应物的混合方式,提高反应活性和熔渗速率,以提高制备效率。此外,优化温度、压力和保护气氛等工艺参数,可以进一步改善材料的致密性和性能。

3) 反应熔渗的界面与陶瓷含量调控。通过表面修饰、界面调控等技术,可以优化复合材料中不同相之间的界面结构和相互作用,从而改善材料的界面性能、力学性能、耐热性和耐腐蚀性。

4) 通过 RMI 工艺制备一些大型的整体结构件,从而提高其在极端应用环境下的结构稳定性也是 RMI 工艺未来应用拓展的一个重要方向。

总体而言,以上 4 个方面是 RMI 制备 UHTCMCs 发展的重要方向,可以实现材料性能的进一步提升和多功能化。这将推动 RMI 制备 UHTCMCs 在航空航天、能源等领域的广泛应用发展。

参考文献(References)

- [1] 曾毅. Zr-Ti 合金反应熔渗改性 C/C 复合材料的研究[D]. 长沙:中南大学,2013.
- [2] Peng Z, Sun W, Xiong X, et al. Comparative insights into C/C-ZrC-SiC composites with different substrate carbon on microstructures, mechanical properties, and ablation behaviors[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 14: 662-676.
- [3] Xu C Q, Jia C L, Peng Z, et al. High-temperature properties and microstructure evolution of C/C-ZrC-SiC composites fabricated by reactive melt infiltration[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2025, 45(10): 117288.
- [4] 张曦攀, 崔红, 胡杨, 等. 低成本 PIP 工艺制备陶瓷基复合材料研究进展[J]. *航空制造技术*, 2022, 65(13): 110-116.
- [5] 张幸红, 王义铭, 程源, 等. 超高温陶瓷复合材料研究进展[J]. *无机材料学报*, 2024, 39(6): 571-590.
- [6] 谢宇辉, 汤哲鹏. CVI 工艺 SiC_f/SiC 复合材料包壳研究进展[J]. *中国陶瓷*, 2022, 58(8): 7-15.
- [7] 刘泰山, 黄睿, 王首豪, 等. 超高温陶瓷改性碳/碳复合材料力学性能研究综述[J]. *材料导报*, 2025, 39(12): 57-66.
- [8] 冻瑞岚, 彭志航, 向阳, 等. 固含量对浆料浸渍法制备氧化铝陶瓷基复合材料结构与性能的影响[J]. *材料工程*, 2023, 51(8): 120-129.
- [9] Liu Y S, Wei G X, Ma Y W, et al. Process optimization and ablation performance of C_f/ZrB₂-SiC composites prepared by slurry injection combined with RMI[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2025, 108(12): e70179.
- [10] Washburn E W. The dynamics of capillary flow[J]. *Physical Review*, 1921, 17(3): 273-283.
- [11] Yang J, Ilgbusi O J. Kinetics of silicon-metal alloy infiltration into porous carbon[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2000, 31(6): 617-625.
- [12] Butler J A V. The thermodynamics of the surfaces of solutions[J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1932, 135(827): 348-375.
- [13] Iida T, Ueda M, Morita Z I. On the excess viscosity of liquid alloys and the atomic interaction of their constituents[J]. *Tetsu-to-Hagane*, 1976, 62(9): 1169-1178.
- [14] Adelsberg L, Cadoff L, Tobin J. Kinetics of the Zirconium-Carbon Reaction at Temperatures Above 2000°C[J]. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1966, 236: 972.
- [15] Chen S A, Ji H L, Pan Y, et al. Formation and growth kinetics of ZrC layer in graphite-zirconium system[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(8): 085611.
- [16] Favre A, Fuzellier H, Suptil J. An original way to investigate the siliconizing of carbon materials[J]. *Ceramics International*, 2003, 29(3): 235-243.
- [17] Dong Z J, Yu H Z, Zhang Y, et al. C/C-HfC-ZrC composites with excellent long-term ablation performance prepared by combining PIP and RMI[J]. *Ceramics International*, 2024,

- 50(8): 13912–13923.
- [18] Guo W J, Hu J, Fang W, et al. A novel strategy for rapid fabrication of continuous carbon fiber reinforced (TiZrHfNbTa)C high-entropy ceramic composites: High-entropy alloy *in-situ* reactive melt infiltration[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(6): 2295–2305.
- [19] Ye Z M, Zeng Y, Xiong X, et al. Elucidating the role of preferential oxidation during ablation: Insights on the design and optimization of multicomponent ultra-high temperature ceramics[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11(12): 1956–1975.
- [20] Hillig W B. Melt infiltration approach to ceramic matrix composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1988, 71(2): C-96–C-99.
- [21] Einset E O. Analysis of reactive melt infiltration in the processing of ceramics and ceramic composites[J]. *Chemical Engineering Science*, 1998, 53(5): 1027–1039.
- [22] Esfahanian M, Guenster J, Heinrich J G, et al. High-temperature mechanical behavior of carbon-silicide-carbide composites developed by alloyed melt infiltration[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(6): 1267–1274.
- [23] Zou L H, Wali N, Yang J M, et al. Microstructural development of a C_f/ZrC composite manufactured by reactive melt infiltration[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30(6): 1527–1535.
- [24] Cramer C L, Yoon B, Lance M J, et al. Additive manufacturing of C/C–SiC ceramic matrix composites by automated fiber placement of continuous fiber tow in polymer with pyrolysis and reactive silicon melt infiltration[J]. *Journal of Composites Science*, 2022, 6(12): 359.
- [25] Silvestroni L, Vinci A, Gilli N, et al. Melt/solid interaction and melt super-saturation effect on the microstructure asset of ultra-refractory composites prepared by reactive melting infiltration[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 947: 169521.
- [26] Zeng Y, Wang D N, 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[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15836.
- [27] Wang Y G, Zhu X J, Zhang L T, et al. Reaction kinetics and ablation properties of C/C–ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration[J]. *Ceramics International*, 2011, 37(4): 1277–1283.
- [28] Yu H, Li K Z, Lu J H, et al. Effect of SiC nanowires on ablation property of Cu-doped C/C–ZrC composites[J]. *Corrosion Science*, 2024, 227: 111732.
- [29] Jiang J M, Wang S, Li W, et al. Preparation of 3D C_f/ZrC–SiC composites by joint processes of PIP and RMI[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 607: 334–340.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] Liu Z D, Wang Y L, Xiong X, et al. Structural optimization and air-plasma ablation behaviors of C/C–SiC–(Zr,Hf)_{1–x}C composites prepared by reactive melt infiltration method[J]. *Corrosion Science*, 2023, 222: 111408.
- [33] Ni Y L, Luo R Y, Luo H. Fabrication and mechanical properties of 3-D C_f/C–SiC–TiC composites prepared by RMI[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 798: 784–789.
- [34] Vinci A, Zoli L, Galizia P, et al. Reactive melt infiltration of carbon fibre reinforced ZrB₂/B composites with Zr₂Cu[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 137: 105973.
- [35] Liu J W, Wang Y L, Qiao Z W, et al. Effect of Ti content on ablation behavior and mechanism of C/C–(Zr, Hf, Ti)C composites under oxyacetylene flame above 2600°C[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2025, 37: 2825–2833.
- [36] Liu Z D, Wang Y L, Li T Q, et al. Microstructure, mechanical and cyclic ablation properties of C/C–SiC–(Zr, Hf)C–(Zr, Hf)Si₂ composites with embedded architecture *via* low-temperature reactive melt infiltration[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1036: 181920.
- [37] 王首豪, 张浩谦, 郑金煌, 等. PIP+RMI复合工艺制备 C/C–ZrC–SiC复合材料孔隙演变规律及其力学性能[J]. *固体火箭技术*, 2025, 48(3): 461–469.
- [38] 龚雨波, 赵世鑫, 位旭光, 等. 多元硼化物陶瓷的研究进展[J]. *陶瓷学报*, 2022, 43(4): 567–578.
- [39] Zeng Y, Wang D N, Xiong X, et al. Ultra-high-temperature ablation behavior of SiC–ZrC–TiC modified carbon/carbon composites fabricated *via* reactive melt infiltration[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(3): 651–659.
- [40] 林荣, 罗瑞盈, 罗浩. C/C预制体密度和反应温度对RMI法制备C/C–SiC复合材料力学性能和微观结构的影响[J]. *合成材料老化与应用*, 2018, 47(1): 51–57, 123.
- [41] Tong Y G, Bai S X, Chen K. A low cost fabrication route for continuous carbon fiber reinforced TiC based ceramic matrix composite[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 556: 980–983.
- [42] Liu T Y, Fu Q G, Zhang J P. Microstructure and mechanical performance evolution of C/C–ZrC composites exposed to oxyacetylene flame[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(16): 22654–22661.
- [43] Xu J J, Sun W, Xiong X, et al. Mechanical properties, thermophysical properties, and long-term ablation behaviours of C/C–ZrC–ZrB₂–W–Cu composites[J]. *Ceramics International*

- tional, 2024, 50(20): 38471–38484.
- [44] 王东, 王玉金. 碳化锆陶瓷复合材料的制备、显微组织与性能[J]. 无机材料学报, 2015, 30(5): 449–458.
- [45] 张倩玮, 崔红, 吴小军, 等. 反应熔渗法制备C/C–ZrC复合材料的进展[J]. 炭素, 2022(4): 25–31.
- [46] Jia X S, Lin J W, Li Z, et al. Continuous wave laser ablation of alumina ceramics under long focusing condition[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2025, 134: 530–546.
- [47] Li Z Q, Li H J, Zhang S Y, et al. Microstructures and ablation properties of C/C–SiC–ZrC composites prepared using C/C skeletons with various densities[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(7): 8173–8181.
- [48] 孙泽旭, 周哲, 张贝, 等. 反应熔渗制备ZrC–SiC/(C/C)复合材料组织结构及耐烧蚀性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(10): 2371–2379.
- [49] 杨良伟, 陈昊然, 金鑫, 等. 反应熔渗制备Cf/C–ZrC–SiC复合材料微观结构及抗烧蚀性能[J]. 宇航材料工艺, 2023, 53(4): 43–47.
- [50] Wang Y G, Zhu X J, Zhang L T, et al. C/C–SiC–ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with $\text{Si}_{0.87}\text{Zr}_{0.13}$ alloy[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(5): 4337–4343.
- [51] Zhao Z G, Li K Z, Li W, et al. Ablation behavior of C/C–ZrC–SiC composites prepared by reactive melt infiltration under oxyacetylene torch at two heat fluxes[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(14): 17345–17358.
- [52] 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[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(5): 1864–1873.
- [53] 丁家鑫, 陈招科, 王铎, 等. 反应熔渗C/C–SiC–ZrC复合材料的界面特征及其力学性能[J]. 复合材料学报, 2024, 41(11): 6195–6205.
- [54] Zeng Y, Xiong X, Li G D, et al. Microstructure and ablation behavior of carbon/carbon composites infiltrated with Zr–Ti[J]. *Carbon*, 2013, 54: 300–309.
- [55] Zeng Y, Xiong X, Li G D, et al. Effect of fiber architecture and density on the ablation behavior of carbon/carbon composites modified by Zr–Ti–C[J]. *Carbon*, 2013, 63: 92–100.
- [56] Marumo T, Koide N, Arai Y, et al. Characterization of carbon fiber–reinforced ultra–high temperature ceramic matrix composites fabricated via Zr–Ti alloy melt infiltration[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(13): 5208–5219.
- [57] Liu Y, Fu Q G, Zhang J P, et al. Erosion resistance of C/C–SiC–ZrB₂ composites exposed to oxyacetylene torch[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(15): 3815–3821.
- [58] Liu Y, Fu Q G, Guan Y W, et al. Ablation behavior of sharp–shape C/C–SiC–ZrB₂ composites under oxyacetylene flame[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 713: 19–27.
- [59] Sun Q, Zhang H F, Huang C B, et al. Fabrication of C/C–SiC–ZrB₂ ultra–high temperature composites through liquid–solid chemical reaction[J]. *Crystals*, 2021, 11(11): 1352.
- [60] 童长青, 成来飞, 殷小玮, 等. 浆料浸渍结合反应熔渗法制备2D C/SiC–ZrB₂复合材料[J]. 航空材料学报, 2009, 29(4): 77–80.
- [61] Liu J W, Wang Y L, Qiao Z W, et al. Effect of SiC interlayer on microstructure and flexural strength of C/C–SiC–(Zr, Hf, Ti)C composites prepared by reactive melt infiltration[J]. *Ceramics International*, 2025, 51(23): 40012–40021.
- [62] Kou S J, Mao Y H, Ma J C, et al. Microstructure evolution and properties of Hf/Zr–based UHTCs modified C/C composites prepared by reactive melt infiltration method[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, 44(6): 3610–3621.
- [63] Pi H L, Fan S W, Wang Y G. C/SiC–ZrB₂–ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with ZrSi₂ alloy[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(8): 6541–6548.
- [64] Chen X W, Feng Q, Zhou H J, et al. Ablation behavior of three–dimensional C_f/SiC–ZrC–ZrB₂ composites prepared by a joint process of sol–gel and reactive melt infiltration[J]. *Corrosion Science*, 2018, 134: 49–56.
- [65] 欧阳康, 杨鑫, 张夏翔, 等. 高温熔渗反应工艺制备C/C–ZrC–TiC–SiC复合材料的组织结构及高温耐烧蚀性能研究[J]. 炭素, 2025(2): 27–35.
- [66] Zhang M L, Zhang X H, Hu D, et al. Ablation resistant C/C–HfC–ZrC–TaC–SiC composites prepared by reactive melt infiltration[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(20): 37820–37832.
- [67] He H R, Yang J G, Guo W J, et al. Microstructures and formation mechanism of continuous carbon fiber–reinforced (TiZrHfNbTa)C high–entropy ceramic composites fabricated via high–entropy alloy reactive melt infiltration[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(22): 36997–37008.
- [68] Gao S, Zeng Y, Gao M, et al. Microstructure evolution of (Hf, Zr, Ti)C ceramic–modified C/C composites fabricated by reactive melt infiltration[J]. *Ceramics International*, 2025, 51(27): 55603–55612.
- [69] You X Y, Yin J, Tang L, et al. Microstructure and ablation behaviors of ZrB₂ and La₂O₃ modified C/C–SiC–ZrC composites prepared by reactive melt infiltration[J]. *Ceramics International*, 2025, 51(24): 42427–42437.
- [70] Zhao Z G, Li K Z, Li W. Ablation behavior of ZrC–SiC–ZrB₂ and ZrC–SiC inhibited carbon/carbon composites components under ultrahigh temperature conditions[J]. *Corrosion Science*, 2021, 189: 109598.
- [71] Zhao Z G, Li K Z, Li W, et al. Cyclic ablation behavior of C/C–ZrC–SiC–ZrB₂ composites under oxyacetylene torch with two heat fluxes at the temperatures above 2000℃[J]. *Corrosion Science*, 2021, 181: 109202.

- [72] Wang R N, Zhang J P, Fei J, et al. Effect of ZrB_2 on the ablation behavior of $\text{C}_f/\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ sharp leading edge composites by PIP and RMI[J]. *Materials Characterization*, 2024, 211: 113898.
- [73] Chen X W, Feng Q, Kan Y M, et al. Effects of preform pore structure on infiltration kinetics and microstructure evolution of RMI-derived $\text{C}_f/\text{ZrC-ZrB}_2\text{-SiC}$ composite[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(7): 2683–2690.
- [74] Sarker P, Harrington T, Toher C, et al. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 4980.
- [75] Liu H T, Wang L Y, Luo H, et al. Governing mechanisms of 2.5D/3D preform architectures on the microstructure, mechanical and ablation behaviors of C/C-SiC-ZrC composites[J]. *Materials & Design*, 2026, 261: 115295.
- [76] Fang C, Dong S, Zhang X H, et al. Breaking the 3000℃ melting temperature barrier of oxide ceramics[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2025, 14(11): 9221193.
- [77] Xu Y L, Sun W, Xiong X, et al. Chloride salt assisted reactive molten infiltration method for Cf-UHTCs and their unique microstructure[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(5): 6424–6435.
- [78] Xu Y L, Sun W, Miao C M, et al. Ablation properties of C/C-UHTCs and their preparation by reactive infiltration of K_2MeF_6 ($\text{Me} = \text{Zr, Ti}$) molten salt[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(11): 5405–5416.
- [79] Shen Y Z, Sun W, Xu Y L, et al. Structural characteristics and ablative behavior of YF_3 modified C/C-ZrC-SiC composites and their preparation by molten salt assisted reactive melt infiltration[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(4): 1303–1314.

Research progress on preparation of ultra-high-temperature ceramic matrix composites by reactive melt infiltration

HUANG Jiajia, LONG Hongping, YI Bochao, OUYANG Jinfei, TAN Xiaoshuang, TANG Chen, SUN Wei, WANG Yalei, XIONG Xiang, ZENG Yi*

State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China

Abstract Ultra-high temperature ceramic matrix composites (UHTCMCs) are core candidate materials for thermal protection systems of high-speed aircraft due to their excellent high-temperature stability, oxidation resistance, and ablation resistance. Meanwhile, the reactive melt infiltration (RMI) method has emerged as a key process for preparing UHTCMCs, attributed to its advantages of low cost, simplicity of operation, short preparation cycle, capability of forming complex components, and high material density. This paper systematically elucidates the fundamental principles and reaction kinetic mechanisms of the RMI process, and reviews the developmental trajectory of this process from single-component modification to multi-component composite systems. On this basis, the paper focuses on analyzing the intrinsic relationships between the microstructure, mechanical properties, and oxidation/ablation resistance of pure component (e.g., C/C-ZrC , C/C-SiC), binary (e.g., C/C-SiC-ZrC , C/C-ZrC-TiC , etc.), and multi-component (including high-entropy) UHTCMCs fabricated via RMI. The analysis indicates that pure component systems exhibit limited performance enhancement, binary systems achieve initial synergy through component complementarity, while multi-component systems demonstrate superior comprehensive mechanical properties and wide-temperature-range ablation resistance, attributed to solid solution strengthening, high-entropy lattice distortion, and the formation of dense, multi-phasic oxide protective scales during ablation. Finally, this paper identifies the key challenges currently facing RMI-fabricated UHTCMCs, including fiber damage due to high infiltration temperatures required for refractory elements, adverse effects of residual low-melting-point phases, and difficulties in the precise regulation of multi-component ceramic phases. Future development directions are also prospected, encompassing the establishment of a comprehensive RMI theoretical framework, optimization of low-temperature infiltration processes, and the fabrication of large-scale complex structural components.

Keywords reactive melt infiltration; ultra-high temperature ceramic matrix composites; mechanical properties; ablation resistance ●



(责任编辑 魏来)