

# 超高温陶瓷基复合材料制备工艺研究进展

严春雷 刘荣军 曹英斌 张长瑞 张德珂

(国防科学技术大学航天与材料工程学院新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室,长沙 410073)

**文 摘** 对超高温陶瓷作了简要介绍,综述了先驱体浸渍裂解(PIP)、反应熔体浸渗(RMI)、化学气相渗透(CVI)、泥浆法(SI)等工艺的最新研究进展。

**关键词** 超高温陶瓷,复合材料,制备工艺

## Research Progress in Preparation Techniques of Ultrahigh Temperature Ceramics Based Composites

Yan Chunlei Liu Rongjun Cao Yingbin Zhang Changrui Zhang Deke

(State Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers & Composites, College of Aerospace & Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

**Abstract** In this paper, firstly, a brief introduction of UHTCs is made and then progresses of several preparation processes such as PIP, RMI, CVI, and SI are discussed.

**Key words** Ultrahigh temperature ceramics, Composites, Preparation techniques

### 0 引言

高超声速飞行器(高超声速导弹、可重复使用运载器)已成为航空航天和武器系统的主要发展方向,也是各主要军事大国正努力抢占的战略技术制高点。然而,随着飞行器飞行速度的提高,新的技术难题又摆在人们的面前。例如:超声速导弹再入大气层速度达到  $8 M_a$  时,表面驻点温度就将超过  $2\ 000^\circ\text{C}$ ,若高温对弹头产生严重烧蚀,将会影响其升阻比,降低导弹的打击精度。为了提高飞行器的飞行速度和超机动性<sup>[1]</sup>,研究者普遍提出了锐形结构的设计概念,但是在飞行过程中,飞行器的表面温度与其曲率半径的平方根成反比。因此,锐形结构导致飞行器表面温度更高<sup>[2]</sup>。传统耐烧蚀材料由于烧蚀量大,烧蚀不同步,导致飞行器外形尺寸变化大,严重影响飞行器飞行姿态。解决这些问题的关键是耐超高温、抗烧蚀材料的开发与应用<sup>[3]</sup>。

耐超高温材料必须满足在氧化性气氛下能够工作于  $2\ 000^\circ\text{C}$  以上,其主要包括难熔金属材料、石墨材料、抗烧蚀改性 C/C 复合材料和耐超高温陶瓷及其复合材料。难熔金属是最早进行研究并得到应用的耐超高温材料,较典型的有 W、Re 等,但该类材料存

在抗氧化性能差、比强度和比模量低等缺点<sup>[4]</sup>。C/C 复合材料在惰性气氛下耐温可超过  $3\ 000^\circ\text{C}$ ,然而 C/C 复合材料的致命缺点是抗氧化性能差,氧化条件下的使用温度不能超过  $500^\circ\text{C}$ ,涂层或掺杂又会带来热物理性能不匹配等问题<sup>[5-6]</sup>。与 C/C 复合材料相比,C/SiC 复合材料的抗氧化性能有明显提高,但 C/SiC 的使用温度一般不超过  $1\ 800^\circ\text{C}$ <sup>[7]</sup>。上述较为成熟的材料体系显然已不能满足未来高超声速飞行器发展的需要,因此开发出耐超高温、耐烧蚀、抗氧化的新型材料对航空航天,武器装备发展有重要意义<sup>[8]</sup>。

超高温陶瓷(UHTC)是指熔点超过  $3\ 000^\circ\text{C}$  的碳化物、硼化物以及氮化物,如  $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$ 、TaC、HfC、NbC、ZrC、HfN 等,表 1 列出了部分超高温陶瓷及 SiC 陶瓷的性能。尽管这类陶瓷耐高温,抗烧蚀性能优良,但是陶瓷材料固有的脆性导致其断裂韧性低、断裂应变小、抗热震性能差,从而限制了其在航空航天领域的应用。采用连续纤维(如 C、SiC 纤维)为增强体<sup>[9-10]</sup>,耐超高温陶瓷为基体,制得复合材料可以很好的解决陶瓷基体的这些缺点。耐超高温陶瓷基复合材料有着突出的耐超高温性能,同时其比强度、比模量高、化学稳定性好、性能可设计等优点使其成为

收稿日期:2011-12-14;修回日期:2012-02-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51102282)

作者简介:严春雷,1987 年出生,硕士研究生,主要从事陶瓷基复合材料的研究。E-mail:y505559718@126.com

航天领域备受关注的材料体系,将成为制备高超声速飞行器结构件最有前途的候选材料之一。

表 1 部分超高温陶瓷及 SiC 的性能<sup>[3,11]</sup>

Tab.1 Properties of some ultra high temperature ceramics and SiC

ceramics	density/ g·cm <sup>-3</sup>	melting point/°C	thermal expan- sion/10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	Young's mo- du lus/GPa	use temper- ature in air/°C
TiC	4.94	3065	7.9	450	400
ZrC	6.59	3540	7.3	350-440	800
HfC	12.7	3890	6.8	350-510	500
TaC	14.5	3880	6.6	285-560	800
ZrB <sub>2</sub>	6.12	3245	5.9	489	-
HfB <sub>2</sub>	11.2	3380	6.3	480	-
HfN	-	3305	-	-	-
SiC	3.21	2700( Sublimes)	5.3	440	1650

耐超高温陶瓷的抗氧化性能较差,如 HfC、ZrC 等碳化物的晶格极易吸氧,在 500°C 左右即开始氧化。因此,为了改善难熔金属碳化物的中低温抗氧化性能<sup>[12]</sup>,在难熔金属碳化物中引入其他抗氧化组元是一种较好的途径,常用的第二组元是 SiC, SiC 不仅可以改善复合材料中低温抗氧化性能(表 2),而且可以降低烧结温度,抑制高温时超高温陶瓷晶粒的生长,有利于提高其综合性能<sup>[3,13-14]</sup>。

表 2 常见超高温复合材料体系及其抗氧化性能<sup>[15]</sup>

Tab.2 Material systems of ceramic matrix composites used at ultra high temperature and their anti-oxidation property

material systems	use temperature in oxidizing environments/°C
C/SiC, SiC/SiC	≤1650
C/ZrC	>1940
C/HfC	>2200
C/SiC-ZrC, C/SiC-HfC	2200

对于纤维增强陶瓷基复合材料,制备工艺是影响其结构及性能的关键因素。制备工艺决定了复合材料中纤维分布及强度保留率、基体致密度和均匀性以及纤维与基体之间的界面结合状态。目前,纤维增强陶瓷基复合材料的制备方法有:先驱体浸渍裂解法(PIP)、反应熔体浸渗法(RMI)、化学气相渗透法(CVI)、泥浆法(SI)等。从国内外研究耐超高温陶瓷基复合材料情况来看,也主要是围绕这些制备方法开展材料研制<sup>[16-18]</sup>。有时为了引入第二组元改善材料特定性能,提高材料致密度,常常将几种制备工艺结合起来,这样可以发挥各自工艺的优点,克服单一工艺的不足,进而制得性能优良的超高温陶瓷基复合材料。本文主要介绍几种制备方法的最新进展。

## 1 先驱体浸渍裂解法(PIP)

1983 年, Yajima 等<sup>[19]</sup>提出了聚碳硅烷裂解制备

SiC 材料的路线,先驱体转化制备陶瓷材料的巨大潜力逐渐被人们所认识。先驱体浸渍裂解法又称聚合物浸渍裂解法或先驱体转化法,其一般过程是:以纤维预制件(三维编织物、毡体等)为骨架,浸渍聚合物先驱体,在惰性气体保护下使其交联固化,然后在一定气氛中进行高温裂解,从而得到陶瓷基复合材料,重复浸渍-交联-裂解过程可使复合材料致密化。PIP 工艺的优点是<sup>[20-21]</sup>:(1)先驱体分子可设计,进而实现对最终复合材料陶瓷基体组成、结构与性能的控制;(2)制备温度低,设备要求简单;(3)可制备大型复杂形状的构件,能够实现近净成型。但也存在材料孔隙率高,制备周期较长等缺点<sup>[22-23]</sup>。Zhao 等<sup>[24]</sup>采用锆醇盐和二乙烯基苯分别作为锆源和碳源在 1600°C 制备了 C/ZrC 陶瓷基复合材料,研究了其微观结构、力学和抗烧蚀性能,弯曲强度达 107.6 MPa,弹性模量为 28.8 GPa,质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 12 mg/s 和 -2 μm/s。Zhao 等<sup>[25]</sup>仍以锆醇盐和二乙烯基苯分别作为锆源和碳源,在 1600°C 制备了 3D C/ZrC 复合材料,研究了其在氧乙炔焰中的抗烧蚀行为,分析了其抗烧蚀机理。结果表明:相比于 3D C/SiC, 3D C/ZrC 的抗烧蚀性能得到大幅度提升。

先驱体是 PIP 法制备陶瓷基复合材料的原料之一,能否获得合适的陶瓷先驱体决定了能否成功制备出陶瓷基复合材料以及材料性能的优劣。PIP 工艺对先驱体的要求主要包括以下几个方面:(1)常温下是低黏度液体,或能溶于有机溶剂得到溶液,或能在加热时熔化成低黏度的液体;(2)与增强纤维有良好的润湿性;(3)具有良好的原位交联能力及较高的陶瓷产率;(4)先驱体转化的陶瓷基体应有良好的高温结构稳定性<sup>[26]</sup>。目前制备超高温陶瓷先驱体主要有金属有机先驱体法和溶胶-凝胶法。前者与 PCS 类似,分子中含有 M-C、M-B(M:Zr、Hf、Ti 等)等化学键,裂解可以直接转化为 MC 或 MB 陶瓷基体。对于难熔金属来说,合成其有机聚合物非常困难,这是因为 M-C、M-B 键多为离子键,稳定性差,且 C:M 控制困难,所以这方面的报道非常少。Paul 等<sup>[27]</sup>以过渡金属 Zr、Ta、Hf 等的卤化物和过量的有机金属化合物在低温下反应,随后与烯烃类单体、硼烷或碳硼烷共聚,可制备出含有过渡金属的有机先驱体,但是文献中报道的该先驱体陶瓷产率极低。Liu 等<sup>[28]</sup>通过六甲基环硅氮烷锂盐同四氯化锆发生缩合反应制得了 Si/Zr/C/N 陶瓷先驱体,800°C 氮气保护下的裂解结果表明:先驱体的制备温度会影响其陶瓷产率。溶胶-凝胶法是将含有难熔金属(金属醇盐、金属无机化合物)、C(酚醛)、B(硼酸)等组分的化合物混合制得均匀的溶胶或溶液,用作耐超高温陶瓷先驱体。通过

凝胶化处理、升温裂解,先得到均匀的难熔金属氧化物,裂解 C 或 C、B 的混合物,随着温度进一步升高,各化合物之间发生化学反应,生成难熔金属的碳化物或硼化物。这种方法制备的先驱体,物质的分散可达到分子量级,转化温度较理论温度大大降低。由于合成有机金属聚合物难度大,所以溶胶-凝胶法是制备耐超高温陶瓷先驱体常用的方法,该法中常用锆醇盐为锆源,但其遇水强烈水解,通过有机配体对其进行配位,配位后的锆醇盐水解-凝胶过程易于控制。Preiss 等<sup>[29]</sup>采用金属醇盐作为钛、锆源,用乙酰丙酮或乙酰乙酸乙酯对其进行配位改性,然后同多羟基化合物(乙二醇,蔗糖)反应制备了 TiC、ZrC 的先驱体。Sacks 等<sup>[30]</sup>用类似的方法制得了 ZrC 和 HfC 的先驱体。Tao 等<sup>[31]</sup>以无机盐  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  为锆源,水杨醇为碳源,通过水杨醇、乙酰丙酮同  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  螯合制得了黄色固体 PZS (polyzirconoxanesal), PZS 是一个很好的 ZrC 先驱体。Yan 等<sup>[32]</sup>以  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 、硼酸、酚醛分别为锆源、硼源和碳源制得了  $ZrB_2$  超细陶瓷粉体。

## 2 反应熔体浸渗法 (RMI)

金属熔融浸渗法是在高温条件下,将熔融金属渗入多孔的预制件中(一般为 C/C 预制件),随后与预制件中的 C 反应生成陶瓷基体。其一般过程为:对纤维预制体进行界面涂层改性,随后引入碳对纤维预制体进行部分致密化,最后用熔融金属进行浸渗,熔融金属和基体碳反应后得到高度致密的碳化物基体。相比较于其他工艺,反应熔体浸渗法具有以下特点:(1)相对于 CVI 而言,工艺成本低,材料制备周期短;(2)材料的致密度高,可达理论密度的 98%,基体微裂纹少;(3)基体组成可调节,可制备多组元基体,如

Zr-Si-C, Hf-Si-C;(4)可通过扩散键合的方式同 C/C 预制件键合,既可以发挥 C/C 高比强度的优势,又可以充分利用陶瓷基复合材料强韧、抗氧化、抗烧蚀的优点<sup>[33]</sup>。但 Zr、Hf 等金属熔点高、黏度大、浸渍深度不高,同时浸渍温度高,易对纤维造成损伤。

RMI 工艺在液相渗硅制备 C/C-SiC 复合材料方面已得到广泛应用,并日臻成熟。唐睿等<sup>[34]</sup>采用 CVI 法制备了 C/C 材料,通过反应熔渗制备出密度为  $2.13 \sim 2.28 \text{ g/cm}^3$  的 C/C-SiC 复合材料。Margiotta 等<sup>[35]</sup>用光学显微技术,定量数字图像分析技术研究了液相渗硅过程中的相分布和结构转变过程。采用 RMI 工艺制备 C/C-ZrC 复合材料也已见报道,Wang 等<sup>[36]</sup>采用 CVI 法首先制得 C/C 预制体,随后浸渗熔融锆制备 C/C-ZrC 复合材料,研究了浸渗温度和保温时间与浸渗深度的关系。Zou 等<sup>[37]</sup>采用反应熔体浸渗法制得了 C/ZrC 复合材料,研究了材料的微观结构,结果表明其微观结构表现出明显的各向异性,其基体主要由 ZrC 晶粒,Zr-ZrC 低共熔相,纤维-基体界面组成。同时观察到纤维束内部浸渗很不充分,通过更进一步的观察发现,ZrC 晶体中残留有球形或针状的纳米  $\alpha$ -Zr,最后对纳米  $\alpha$ -Zr 的形成机理进行了探讨。Thebault 等<sup>[38]</sup>采用反应熔体浸渗法在 C/C 表面制备耐烧蚀碳化物涂层,通过调节 Zr:Si,很好地解决了涂层脱粘问题。美国 Ultramet 采用纤维低温界面涂层技术和熔融浸渍技术,制备了 C/ZrC 复合材料燃烧室,NASA Glenn 对其进行了抗热震性能测试,温度为  $2399^\circ\text{C}$  时材料没有失效。而高温激光测试结果则表明 C/ZrC、C/Zr-Si-C 可以分别耐受  $2871^\circ\text{C}$  和  $2691^\circ\text{C}$  的高温(表 3)<sup>[39]</sup>。

表 3 Ultramet CMC 嵌板激光烧蚀测试结果

Tab.3 Results of laser testing of ultramet CMC panels

materials	duration /s	heat flux / $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$	peak temperature time/s		weight change /mg	weight change $\cdot$ area <sup>-1</sup> / $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$
			blackbody	adjusted		
C <sub>f</sub> /ZrC	300	600	2681	2871	-32	-4.5
C <sub>f</sub> /Zr-Si-C	125	500	2513	2691	-56	-7.9

## 3 化学气相渗透法 (CVI/CVD)

CVI/CVD 法的区别在于 CVD 主要在外表面沉积,而 CVI 则是通过孔隙渗入材料内部沉积。Liu 等<sup>[40]</sup>首先利用 CVI/CVD 制得了 C/SiC 复合材料,随后在其表面分别沉积了 SiC-ZrC-SiC 复合涂层和 SiC 涂层,在燃烧风洞中,测试其在  $1800 \sim 2000^\circ\text{C}$  的抗氧化性能。结果表明:相比于 SiC 单涂层,沉积了 SiC-ZrC-SiC 的复合材料的抗氧化性能大大提高。

## 4 泥浆法 (SI)

泥浆法是将所需的陶瓷粉体制成泥浆,然后引入至纤维预制件中,随后高温烧结得到连续纤维增强陶瓷基复合材料。Wang 等<sup>[41]</sup>通过泥浆法在 C/SiC 复合材料中引入 ZrC 颗粒以增强复合材料的抗烧蚀性能。结果表明:大多数 ZrC 颗粒分布在纤维束之间的区域,所有复合材料试样都表现为韧性断裂。Tang 等<sup>[42]</sup>将含  $ZrB_2$  的一系列陶瓷基体通过泥浆法和等

温化学气相沉积法引入到 C/C 复合材料中,以改善 C/C 复合材料抗氧化性能和陶瓷基体的抗热震性能。通过氧乙炔焰烧蚀实验研究了热流、陶瓷基体和烧蚀时间对复合材料烧蚀性能的影响。

## 5 混合工艺

如今单一制备工艺已不能满足人们对材料性能和成本的要求,多种工艺联合使用成为新的选择,这样,既可以发挥各自工艺的优点,也可以相互弥补各自工艺的不足,从而制得高性价比的复合材料。

Jayaseelan 等<sup>[43]</sup>将  $ZrB_2$  原位制备及  $ZrB_2$  浆料浸渍结合起来,采用反应浸渍工艺将超高温陶瓷基体(如  $ZrB_2$ )引入到多孔 C/C 复合材料中。结果表明:碳纤维表面发生了碳热原位反应,在其表面制得了  $ZrB_2$  涂层。童长青等<sup>[44]</sup>将浆料浸渍和反应熔渗法结合起来制备了 2D C/SiC- $ZrB_2$  复合材料,利用 XRD、SEM、EDS 研究了 2D C/SiC- $ZrB_2$  复合材料的组成与结构,并测定了复合材料的弯曲强度。结果表明:采用  $ZrB_2$  浆料真空浸渍,沉积碳基体后进行熔融渗 Si,复合材料更为致密,弯曲强度更高。Wang 等<sup>[45]</sup>采用模压,先驱体浸渍裂解工艺,以 T700SC 碳纤维为增强体,制备出 C/SiC-ZrC 复合材料。

## 6 展望

未来相关研究主要集中在以下几个方向:

(1) 开发新的制备技术与工艺,实现复合材料低耗、环保制备;

(2) 对既有技术和工艺进行改进、融合、挖潜。由于既有工艺成熟度较高,改进挖潜空间大,因此成为材料研究者们关注的重点;

(3) 进一步开展工艺—结构—性能三者之间相互关系的机理研究,为复合材料设计以及提高超高温陶瓷基复合材料性能的可靠性、可重复性提供理论支撑。

### 参考文献

[1] Han J C, Hu P, Zhang X H, et al. Oxidation-resistant  $ZrB_2$ -SiC composites at 2200°C [J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2008, 68: 799-806

[2] Kontinos D A, Gee K, Prabhu D K. Temperature constraints at the sharp leading edge of a crew transfer vehicle[C]//AIAA, 2001 - 2886

[3] Opeka M M, Talmy I G, Zaykoski J A. Oxidation-based materials selection for 2000°C + hypersonic aerosurfaces: theoretical considerations and historical experience[J]. *J. Mater. Sci.*, 2004, 39: 5887-5904

[4] Zhang S M, Wang S, Li W, et al. Microstructure and properties of W-ZrC composites prepared by the displacive compensation of porosity (DCP) method[J]. *J. Alloys Compd.*, 2011, 509: 8327-8332

[5] 陈强,张守阳,高拴平,等. 原位制备 ZrC 改性碳/碳

复合材料及抗烧蚀性能研究[J]. *机械科学与技术*, 2009, 28 (2): 218-221

[6] Li K Z, Shen X T, Li H J, et al. Ablation of the carbon/carbon composite nozzle-throats in a small solid rocket motor [J]. *Carbon*, 2011, 49: 1208-1215

[7] Yan B, Chen Z F, Zhu J X, et al. Effects of ablation at different regions in three-dimensional orthogonal C/SiC composites ablated by oxyacetylene torch at 1800°C [J]. *J. Mater. Process. Technol.*, 2009, 209: 3438-3443

[8] [http://www.ultramet.com/ceramic\\_protective\\_coatings.html#refractory](http://www.ultramet.com/ceramic_protective_coatings.html#refractory)

[9] Rak Z S. A process for  $C_f$ /SiC composites using liquid polymer infiltration[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, 84 (10): 2235-2239

[10] Llorca J, Elices M, Celemín J A. Toughness and microstructural degradation at high temperature in SiC fiber-reinforced ceramics[J]. *Acta Mater.*, 1998, 46(7): 2441-2453

[11] Fahrenholtz W G, Hilmis G E. Refractory diborides of zirconium and hafnium [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, 90 (5): 1347-1364

[12] Williams B, Benander R. Carbon-carbon reinforced melt infiltrated ceramics matrix composites [P]. US Patent, 0207133, 2004

[13] Opeka M M, Talmy I G, Wuchina E J, et al. Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, 19: 2405-2414

[14] Zhao L Y, Jia D C, Duan X M, et al. Low temperature sintering of ZrC-SiC composite[J]. *J. Alloys Compd.*, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.08.041

[15] [http://www.ultramet.com/ceramic\\_matrix\\_composites\\_materialsys.html](http://www.ultramet.com/ceramic_matrix_composites_materialsys.html)

[16] Li H B, Zhang L T, Cheng L F, et al. Fabrication of 2D C/ZrC-SiC composite and its structural evolution under high-temperature treatment up to 1800°C [J]. *Ceram. Int.*, 2009, 35: 2831-2836

[17] Zhang S M, Wang S, Zhu Y L, et al. Fabrication of  $ZrB_2$ -ZrC-based composites by reactive melt infiltration at relative low temperature[J]. *Scripta Mater.*, 2011, 65: 139-142

[18] Zou L H, Wali N, Yang J M et al. Microstructural characterization of a  $C_f$ /ZrC composite manufactured by reactive melt infiltration[J]. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2011, 8 (2): 329-341

[19] Yajima S, Okamura K, Hasegawa Y, et al. Continuous inorganic fibers and process for production thereof [P]. US Patent, 4399232, 1983

[20] Tanaka T, Tamari N, Kondoh I, et al. Fabrication of three-dimensional Tyranno fibre reinforced SiC composite by the polymer precursor method [J]. *Ceram. Int.*, 1998, 24: 365-370

[21] Ziegler G, Richter I, Suttor D. Fiber-reinforced composites for aircraft materials [J]. *http://www.yhclgy.com* 2012 年 第 4 期

posites with polymer-derived matrix; processing, matrix formation and properties [J]. *Composites Part A*, 1999, 30: 411-417

[22] 王建方. 碳纤维在 PIP 工艺制备陶瓷基复合材料过程中的损伤机理研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学博士学位论文, 2003

[23] Krenkel W. *Ceramic matrix composites*[M]. Wiley-VCH, 2008:165-186

[24] Zhao D, Zhang C R, Hu H F, et al. Preparation and characterization of three-dimensional carbon fiber reinforced zirconium carbide composite by precursor infiltration and pyrolysis process[J]. *Ceram. Int.*, 2011, 37: 2089-2093

[25] Zhao D, Zhang C R, Hu H F, et al. Ablation behavior and mechanism of 3D C/ZrC composite in oxyacetylene torch environment[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2011, 71: 1392-1396

[26] 张长瑞, 郝元恺. 陶瓷基复合材料[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2001

[27] Paul P P, Schwab S T. Method for making ceramic matrix composites using precursor polymers to refractory metal carbides and metal borides [P]. US Patent, 6120840, 2000

[28] Liu C J, Yang S Y, Xu C H, et al. New method for synthesizing polyorganozirconosilazane as a Si/Zr/C/N-based ceramic precursor[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 87: 2080-2082

[29] Preiss H, Schierhorn E, Brzinka K W. Synthesis of polymeric titanium and zirconium precursors and preparation of carbide fibres and films[J]. *J. Mater. Sci.*, 1998, 33:4697-4706

[30] Sacks M D, Wang C A, Yang Z H, et al. Carbothermal reduction synthesis of nanocrystalline zirconium carbide and hafnium carbide powders using solution-derived precursors[J]. *J. Mater. Sci.*, 2004, 39:6057-6066

[31] Tao X Y, Qiu W F, Li H, et al. Synthesis of nanosized zirconium carbide from preceramic polymers by the facile one-pot reaction[J]. *Polym. Adv. Technol.*, 2010, 21: 300-304

[32] Yan Y J, Huang Z R, Dong S M, et al. New route to synthesize ultra-fine zirconium diboride powders using inorganic-organic hybrid precursors[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, 89(11): 3585-3588

[33] [http://www.ultramet.com/ceramic\\_matrix\\_composites.html](http://www.ultramet.com/ceramic_matrix_composites.html)

[34] 唐睿, 王继平, 龙冲生, 等. 反应熔渗法制备 C/C-SiC 材料的组织结构及性能[J]. *核动力工程*, 2009, 30(1): 68-73

[35] Margiotta J C, Zhang D J, Nagle D C. Microstructural evolution during silicon carbide (SiC) formation by liquid silicon infiltration using optical microscopy[J]. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2010, 28: 191-197

[36] 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]. *Ceram. Int.*, 2011, 37: 1277-1283

[37] Zou L H, Wali N, Yang J M, et al. Microstructural characterization of a C<sub>f</sub>/ZrC composite manufactured by reactive melt infiltration[J]. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2011, 8(2): 329-341

[38] Thebault J, Robin-Brose C, Quet A, et al. Method for making a refractory carbide layer on a part made of C/C composite material[P]. US Patent, 0017353, 2011

[39] [http://www.ultramet.com/ceramic\\_matrix\\_composites\\_performance.html](http://www.ultramet.com/ceramic_matrix_composites_performance.html)

[40] Liu Q M, Zhang L T, Liu J, et al. The oxidation behavior of SiC-ZrC-SiC-coated C/SiC minicomposites at ultrahigh temperatures[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, 93(12): 3990-3992

[41] Wang Z, Dong S M, Zhang X Y, et al. Fabrication and properties of C<sub>f</sub>/SiC-ZrC composites[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, 91(10): 3434-3436

[42] Tang S F, Deng J Y, Wang S J, et al. Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites[J]. *Mater. Sci. Eng., A*, 2007, 465: 1-7

[43] Jayaseelan D D, Guimarães de Sá R, Brown P, et al. Reactive infiltration processing (RIP) of ultra high temperature ceramics(UHTC) into porous C/C composite tubes[J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, 31: 361-368

[44] 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-ZrB<sub>2</sub> 复合材料[J]. *航空材料学报*, 2009, 29(4): 77-80

[45] Wang Z, Dong S M, Ding Y S. Mechanical properties and microstructures of C<sub>f</sub>/SiC-ZrC composites using T700SC carbon fibers as reinforcements[J]. *Ceram. Int.*, 2011, 37: 695-700

(编辑 李洪泉)