

# 反应熔渗制备 C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC 复合材料微观结构及抗烧蚀性能

杨良伟 陈昊然 金鑫 刘伟 刘俊鹏

(航天特种材料及工艺技术研究所, 北京 100074)

**文 摘** 通过反应熔渗(RMI)方式,以缝合碳纤维预制体和 Si-Zr 合金作为反应物,制备得到 C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC 复合材料,并利用 SEM-EDS 和 XRD 系统分析了复合材料的微观结构,可以明确 SiC-ZrC 陶瓷基体在材料内部分布比较均匀且致密度较高。得益于上述基体结构,C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC 复合材料的弯曲强度和模量分别达到 323.2 MPa 和 46.6 GPa,表现为韧性断裂。采用氧乙炔实验进行抗烧蚀测试,在表面温度为 1800~1900 °C 下,ZrC 含量较多的 C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC 复合材料质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 1.263 mg/s 和 2.367 μm/s,ZrC 含量较少的 C<sub>f</sub>/C-SiC-ZrC 复合材料分别为 2.056 mg/s 和 5.067 μm/s,C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC 复合材料表现出更加优异的抗烧蚀性能。

**关键词** 缝合碳纤维预制体,反应熔渗,C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC,抗烧蚀性能,钉扎效应

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2023.04.006

## Microstructure and Anti-ablation Performance of C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC Composites Made by Reactive Melt Infiltration

YANG Liangwei CHEN Haoran JIN Xin LIU Wei LIU Junpeng

(Research Institute of Aerospace Special Materials and Processing Technology, Beijing 100074)

**Abstract** C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC composites were fabricated via reactive melt infiltration (RMI) with stitched carbon fiber preform and Si-Zr alloy as reactants. The microstructure of C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC composites was analyzed by SEM-EDS and XRD. It can be concluded that SiC-ZrC ceramic matrix has uniform distribution in the C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC composites. Benefiting from the above matrix microstructure, the bending strength and modulus of C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC composites can reach up to 323.2 MPa and 46.6 GPa, respectively. The mass ablation rate and linear ablation rate of C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC composites with high ZrC content are 1.263 mg/s and 2.367 μm/s, respectively; and 2.056 μm/s and 5.067 mg/s for C<sub>f</sub>/C-SiC-ZrC composites with less ZrC content, respectively. C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC composites show good ablation resistance.

**Key words** Stitching carbon fiber preforms, Reactive melt infiltration, C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC, Anti-ablation, Pinning effect

### 0 引言

连续碳纤维增强超高温陶瓷基复合材料(C<sub>f</sub>/UTCMCs)是一种新型的超高温材料,由纤维预制体、界面层、陶瓷基体和涂层组成,常见的超高温陶瓷基复合材料有 C<sub>f</sub>/C-SiC-ZrC<sup>[1]</sup>、C<sub>f</sub>/C-SiC-ZrC-ZrB<sub>2</sub><sup>[2]</sup>、C<sub>f</sub>/C-SiC-HfC<sup>[3]</sup>。由于其独特的结构,C<sub>f</sub>/UTCMC 具有良好的力学性能和抗烧蚀性能<sup>[4]</sup>。C<sub>f</sub>/UTCMCs 作为高温轴承材料和超高温抗烧蚀材料,可用于空天飞行器的机翼、发动机燃烧室和尾喷管<sup>[5]</sup>。由于 ZrC

熔点高达 3500 °C,在高温有氧极端环境下可以形成致密的 ZrO<sub>2</sub>层<sup>[6]</sup>,从而抑制氧向材料内部进一步扩散,可以有效改善复合材料的抗烧蚀性能,另外 C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC 复合材料具有密度低、力学性能高等优点,被认为是 C<sub>f</sub>/UTCMCs 最有前途的候选材料之一。C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC 复合材料常用的制备方法有先驱体浸渗热解(PIP)<sup>[7-10]</sup>、浆料/粉末浸渍<sup>11</sup>和反应熔渗(RMI)<sup>[12-14]</sup>。其中,RMI 因生产周期短、工艺简单、成本低、基体致密度高和陶瓷成品率高等优点而备受

收稿日期:2021-07-03;修回日期:2021-08-25

基金项目:国家自然科学基金资助(21803062)

第一作者简介:杨良伟,男,1992年出生,博士,工程师,主要从事陶瓷基复合材料的研究工作。E-mail: yangliangwei@yeah.net

关注。RMI过程中,熔融态的Si-Zr合金在毛细力作用下有效渗透进入C<sub>f</sub>/C微孔,并原位发生化学反应<sup>[15-16]</sup>,最终形成SiC-ZrC陶瓷基体。但由于Si-Zr合金具有超高熔点,该方法也存在反应温度过高、陶瓷基体不均匀和碳纤维易损伤等缺点<sup>[17]</sup>。

针对RMI方法制备C<sub>f</sub>/C-SiC-ZrC复合材料的反应机理、力学和抗烧蚀性能优化提升,人们开展了大量的研究工作。TONG<sup>[18]</sup>等以Zr-Si8.8为合金反应物,在1600~1800℃反应熔渗制备得到C<sub>f</sub>/C-SiC-ZrC复合材料,与纯Zr金属相比,其反应温度降低了约300℃,从而有效避免了过高温对碳纤维的损伤。NI<sup>[19]</sup>等通过调节C<sub>f</sub>/ZrC-C的纳米孔洞分布,熔渗Si反应制备得到高性能的C<sub>f</sub>/ZrC-SiC复合材料,其弯曲强度和弹性模量分别达到380MPa和61GPa。而针对缝合编织方式的碳纤维预制体,尚未开展ZrC含量对陶瓷基复合材料抗烧蚀性能影响的研究。

本文以缝合编织的碳纤维预制体作为原材料,以CVI和RMI相结合的方式制备C<sub>f</sub>/C-SiC-ZrC复合材料,并通过改变合金中Zr含量进而调节复合材料中ZrC比例来研究其对复合材料力学和抗烧蚀性能的影响。在制备C<sub>f</sub>/C-SiC-ZrC复合材料中,采用CVI方法制备了C/C多孔预制体,并分别与Zr-Si20、Si-Zr10合金在1650℃反应,反应熔渗得到了C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC和C<sub>f</sub>/C-SiC-ZrC复合材料。Zr-Si20比Si-Zr10合金含有更多的金属态Zr,因此C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC比C<sub>f</sub>/C-SiC-ZrC复合材料具有更多的ZrC组分。本文重点对C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料的微观结构、弯曲性能进行表征分析,并系统对比C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC和C<sub>f</sub>/C-SiC-ZrC复合材料的抗烧蚀性能,深入分析ZrC含量对复合材料抗烧蚀性能的影响及机理。

## 1 实验

### 1.1 原料

缝合碳纤维预制体为江苏宜兴天鸟高新技术有限公司生产,xy向缎纹布碳布交替叠加铺层,厚度方向采用碳纤维单股双向缝合,缝合间距为8.0mm×8.0mm,其中碳纤维抗拉强度超过4.0GPa。Zr-Si20(Zr:Si原子比为80:20)和Si-Zr10(Si:Zr原子比为90:10)两种合金为锦州昊天新材料科技有限公司生产。

### 1.2 C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC和C<sub>f</sub>/C-SiC-ZrC复合材料的制备

借助于化学气相渗透方法,在碳纤维表面沉积热解碳,将缝合碳纤维预制体制成C/C多孔预制体。通过调节沉积时间,可以实现对C/C多孔预制体的密度和孔径分布进行调控。C/C多孔预制体密度约为1.4g/cm<sup>3</sup>,其纤维束内部呈现致密,而纤维束间有较多微孔。

将C/C多孔预制体(100mm×100mm×12mm)置于已进行SiC沉积的长方形石墨坩埚内,并铺设Si-Zr合金粉(合金粉:C/C多孔预制体的质量比为3:1),确保C/C多孔预制体被完全覆盖。将上述石墨坩埚置于反应腔体内部,抽取真空,真空度达到-0.1MPa,程序控制升温至反应温度1650℃,反应时间为1h,随后程序控制缓慢降至室温,取出样品。

### 1.3 性能测试

根据阿基米德原理,采用排水法测试C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料的体积密度。C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料的孔隙率和孔径分布由MicroActive AutoPore V9600装置测试。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, ZEISS Supra55/3187)观察C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料的微观形貌。使用万能材料测试机,通过三点法测试C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料的弯曲强度和弹性模量。采用XRD表征C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料的物相组成。C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料的抗烧蚀性能由氧乙炔法进行测试(参照《烧蚀材料烧蚀试验方法》),烧蚀实验具体实验条件由表1所示。同时,采用精密电子天平(精度为0.1mg)和测厚仪(精度为0.1mm)左右测试设备,分别称量复合材料试样前后质量和烧蚀中心前后厚度,并根据下列方法分别计算质量烧蚀率 $T_m$ (mg/s)和线烧蚀率 $T_h$ (μm/s):

$$T_m = (m_1 - m_2) / t \quad (1)$$

$$T_h = (h_1 - h_2) / t \quad (2)$$

式中, $m_1$ 和 $m_2$ 分别为氧乙炔焰烧蚀前后复合材料试样的质量; $h_1$ 和 $h_2$ 分别为氧乙炔焰烧蚀前后复合材料试样烧蚀中心的厚度; $t$ 为氧乙炔焰烧蚀时间。

表1 氧乙炔焰烧蚀实验条件

Tab. 1 The conditions of oxyacetylene flame ablation experiment

O <sub>2</sub> flux/L·h <sup>-1</sup>	O <sub>2</sub> Pressure/MPa	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> flux/L·h <sup>-1</sup>
1 500	0.6	880
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Pressure/MPa	Ablation distance/mm	t/s
0.095	30	600

## 2 结果与讨论

### 2.1 C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料微观结构

由Zr-Si20合金与缝合编制的C/C复合材料反应熔渗制备得到C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料。C/C复合材料的密度为1.41g/cm<sup>3</sup>,反应得到C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料密度为2.78g/cm<sup>3</sup>,图1为C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料的孔径分布图,孔隙率为3.89%,平均孔径为17.67nm。从孔径分布曲线可以看到,其分布范围较宽,在1nm~1mm都有分布,但100nm~1mm范围分布比例极低。图2为C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料的XRD谱图,可以看到2θ为26.3°处形成明显且较宽的衍射峰,归属为C的(002)晶面;2θ为33.2°、38.5°、55.5°和66.4°处形成明显

且尖锐的衍射峰,则归属为ZrC的(111)、(200)、(220)和(311)晶面;2 $\theta$ 为35.8°和60.2°处形成明显且尖锐的衍射峰,则归属为 $\beta$ -SiC的(111)和(220)晶面;2 $\theta$ 为39.2°形成强度较低的衍射峰,则归属为ZrSi<sub>2</sub>的(131)和(220)晶面。由此,可以确定C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料内部构成主要有4相,分别为ZrC、SiC、C和ZrSi<sub>2</sub>相。由于试样截面陶瓷相含量较高,ZrC和SiC相的衍射峰明显,表明C/C基体与熔融合金充分反应,生成大量的ZrC和SiC陶瓷相。另外,如果熔渗后制备得到的复合材料中含有残留金属,会极大影响其在高温下的力学和抗烧蚀性能,在XRD谱图上,并未观察到残余的Zr、Si的衍射峰,但仍然观察到ZrSi<sub>2</sub>相,表明残余的Zr和Si反应形成稳定的化合物ZrSi<sub>2</sub>。

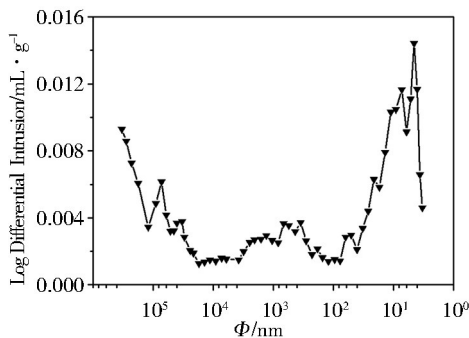


图1 C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料孔径分布图

Fig. 1 Pore size distribution of C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC composites

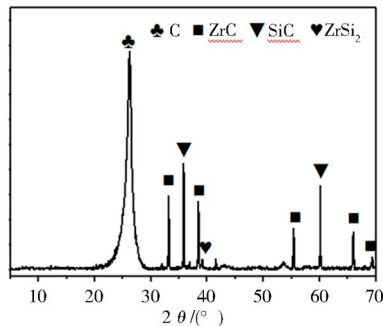


图2 C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料的XRD谱图

Fig. 2 XRD patterns of C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC composites

图3为C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料的背散射图像。可以看到,复合材料内部主要由三种衬度组成,分别为黑色相(衬度较低)、灰色相(衬度中等)和白色相(衬度较高),黑色相面积较大,灰色相分布连续,白色相分布于灰色相内部,较为集中。图4为C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料试样的元素分布结果,结合EDS分析(表2)可知,黑色相主要为碳纤维和热解炭,灰色相为SiC和ZrC相,而白色相主要为ZrSi<sub>2</sub>相。由此,亦可以推测熔渗反应过程,熔融态合金通过毛细作用渗透进入基体孔隙,与热解炭接触的外层会首先反应生成SiC和ZrC,当反应进行到一定程度,孔隙内部残余的Zr和Si无法渗透已经生成的SiC和ZrC与热解炭反应,最终剩余Zr和Si按照1:2比例反应生成ZrSi<sub>2</sub>。

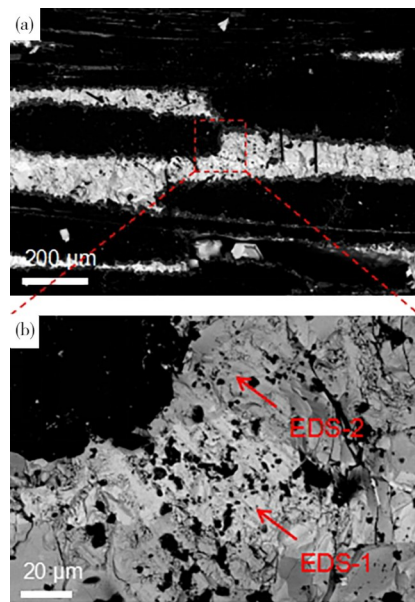


图3 C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料的背散射图像

Fig. 3 Backscatter images of C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC composites

表2 图3中两块区域的EDS分析结果 % (w)

Tab. 2 Results of EDS analysis of two areas in Fig. 3 % (w)

Area	C	Si	Zr
EDS-1	2.01	36.82	61.17
EDS-2	42.78	18.36	38.86

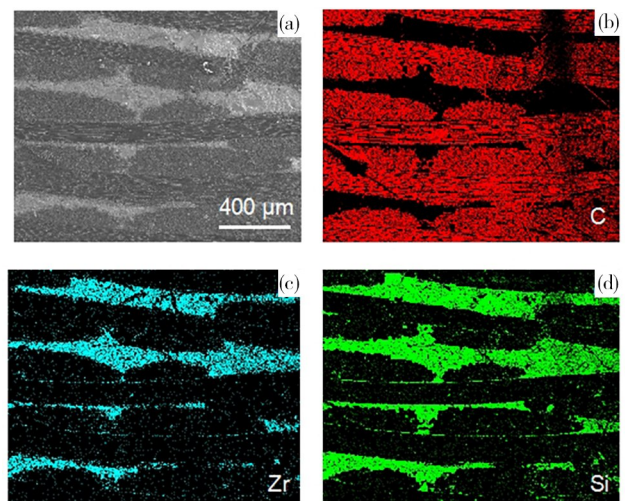


图4 C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料的元素分布图

Fig. 4 Element distribution diagram of C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC composites

## 2.2 C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料力学性能

C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料的弯曲强度和模量的平均值分别为323.2 MPa和46.6 GPa。图5为C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料的弯曲强度-位移曲线。可以看到,弯曲曲线的初始阶段为弹性变形阶段,载荷随位移呈现线性增长;随着位移不断增大,载荷也随之增大;当载荷达到最大值之后,表现出锯齿且阶梯式下降,复合材料呈现假塑性断裂模式。

图6为C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料试样断口处的微观形貌,可以看到断口处纤维拔出较长且参差不齐,个别纤维表面仍残留反应熔渗基体,表现出韧性断裂的特

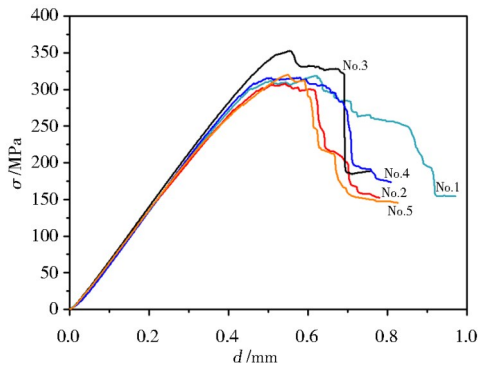


图5 C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料的弯曲强度-位移曲线

Fig. 5 Bending strength-displacement curves of C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC composites

征,表明裂纹在扩展过程中消耗较多能量,宏观力学性能较好。对于碳纤维增韧的陶瓷基复合材料,承载载荷的能力得到较大提高,增韧机理主要包括裂纹扩展方向偏转、基体与纤维界面脱黏、纤维桥联与拔出等。在载荷加载的初始阶段,脆性较大的ZrC-SiC陶瓷基体首先出现裂纹;随着载荷增加,裂纹不断产生并扩展,载荷在传递过程中造成基体与纤维界面脱黏、部分纤维桥联与拔出,在一定程度上能够阻止裂纹扩展,表现为韧性提升;当载荷超过一定数值时,大量陶瓷基体和碳纤维发生断裂,表现为复合材料的完全失效。

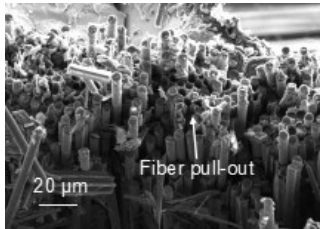


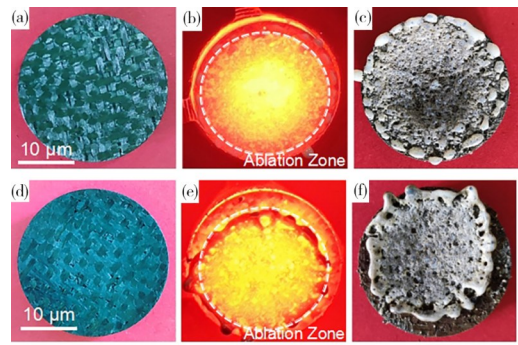
图6 C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料弯曲试样断口处的微观形貌图

Fig. 6 Fracture surfaces of C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC composites after bending test

### 2.3 复合材料抗烧蚀性能和机理

图7展示了C<sub>f</sub>/C-SiC-ZrC[图7(a)-(c)]和C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC[图7(d)-(f)]复合材料试样烧蚀前后的表观形貌,可以看到,两种材料均未出现明显的裂纹,烧蚀程度从试样边缘到试样中心区域逐步增大,在表面出现圆形斑斑的白色烧蚀产物分布,并在冲刷作用下呈现星射状。相同试验条件下,两种复合材料试样的表面温度均达到1 800~1 900 °C。

通过对C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC和C<sub>f</sub>/C-SiC-ZrC复合材料试样烧蚀表面的形貌进行分析,烧蚀表面均覆盖有玻璃相层,根据XRD和EDS结果显示,其主要成分为ZrO<sub>2</sub>和SiO<sub>2</sub>。但玻璃相层并非连续,在靠近中心区域有明显的孔洞[图8(a)],猜测可能原因是SiO<sub>2</sub>熔点(约1 650 °C)和沸点(约2 200 °C)均较低,同时高温下饱和蒸气压较大,黏度较低,从而导致其在氧乙炔烧蚀条件下会快速挥发并较易被冲刷。而远离中心的区域,残留物以ZrO<sub>2</sub>颗粒为主,呈现分布不连续且疏松的结构特点[图



注:(a)-(c)为C<sub>f</sub>/C-SiC-ZrC;(d)-(f)为C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC。

图7 C<sub>f</sub>/C-SiC-ZrC和C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料经氧乙炔烧蚀前中后对比图

Fig. 7 Optical images of C<sub>f</sub>/C-SiC-ZrC和C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC composites before, during and after oxyacetylene ablation test

8(b)],主要源于ZrO<sub>2</sub>熔点(约2 700 °C)较高,在该烧蚀条件下未能形成可以流动封填孔隙的熔融态ZrO<sub>2</sub>。

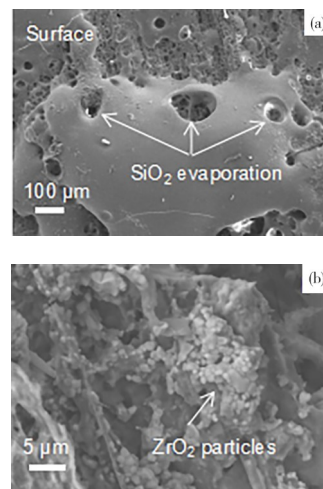


图8 C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料经氧乙炔烧蚀后的微观形貌图

Fig. 8 Microstructure images of C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC composites after oxyacetylene ablation test

C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC和C<sub>f</sub>/C-SiC-ZrC复合材料试样进行氧乙炔焰烧蚀的质量烧蚀率和线烧蚀率见表3所示。通过该表可以看到,C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC复合材料试样的质量烧蚀率和线烧蚀率分别是1.263 mg/s和2.367 μm/s,而C<sub>f</sub>/C-SiC-ZrC复合材料试样分别是2.056 mg/s和5.067 μm/s,前者比后者具有更加优异的抗烧蚀性能。

表3 C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC和C<sub>f</sub>/C-SiC-ZrC复合材料的烧蚀性能对比

Tab. 3 Oxyacetylene ablation performance comparison of C<sub>f</sub>/C-ZrC-SiC and C<sub>f</sub>/C-SiC-ZrC composites

Material	<i>t</i> /°C	<i>T<sub>m</sub></i> /μm·s <sup>-1</sup>	<i>T<sub>m</sub></i> /mg·s <sup>-1</sup>
C <sub>f</sub> /C-SiC-ZrC	1 800~1 900	5.067	2.056
C <sub>f</sub> /C-ZrC-SiC	1 800~1 900	2.367	1.263

根据微观表征显示,造成上述结果的主要原因包括以下两个方面:一方面可能是SiO<sub>2</sub>熔点较低且高温下饱和蒸气压较高,导致其易挥发,表现为材料表面抗

冲刷性能较差,而由于合金中Zr-Si含量差异, $C_f/C-SiC-ZrC$ 比 $C_f/C-ZrC-SiC$ 复合材料含有更多SiC基体,表现为前者烧蚀损失更为严重;另一方面与ZrC氧化形成的 $ZrO_2$ 有关, $ZrO_2$ 熔点较高(约2700℃),在上述温度下具有较低的饱和蒸气压,可以形成黏度较高的半熔融态玻璃相,有助于封填 $SiO_2$ 挥发形成的孔洞及其他部分缺陷,提高试样表面平整度,同时部分未熔化的 $ZrO_2$ 颗粒可以对 $ZrO_2$ 半熔融态玻璃相起到钉扎作用,进一步提高玻璃相层的抗冲刷性能,有效减轻烧蚀过程对试样表面的破坏性,从而使得含有较多ZrC的 $C_f/C-ZrC-SiC$ 复合材料具有更优异的抗烧蚀性能。

### 3 结论

(1)通过化学气相渗透(CVI)和反应熔渗(RMI)相结合的方式,以缝合碳纤维预制体和Si-Zr合金作为反应物,制备得到 $C_f/C-ZrC-SiC$ 复合材料,SiC-ZrC陶瓷基体在复合材料内部分布比较均匀且致密度较高。

(2) $C_f/C-ZrC-SiC$ 复合材料的弯曲强度和模量分别达到323.2 MPa和46.6 GPa,可以看到断口处纤维拔出较长且参差不齐,个别纤维表面仍残留反应熔渗基体,表现出韧性断裂的特征,表明裂纹在扩展过程中消耗较多能量,宏观力学性能较好。

(3)通过选择Zr-Si20、Si-Zr10合金作为反应物,制备得到不同ZrC含量的 $C_f/C-ZrC-SiC$ 和 $C_f/C-SiC-ZrC$ 复合材料。在氧乙炔烧蚀过程中,陶瓷基体氧化形成玻璃相层,随着温度的提高, $SiO_2$ 不断挥发损失形成孔洞, $ZrO_2$ 可以形成具有钉扎效应的玻璃相层,填充裂缝,有效提升复合材料的抗烧蚀性能。因此,相同条件下,ZrC含量较多的 $C_f/C-ZrC-SiC$ 复合材料表现出更加优异的抗烧蚀性能。

### 参考文献

[1] WANG D, DONG S, ZHOU H, et al. Fabrication and microstructure of 3D  $C_f/ZrC-SiC$  composites: Through RMI method with  $ZrO_2$  powders as pore-making agent [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(6):6720-6727.

[2] CHEN X, DONG S, KAN Y, et al. Microstructure and mechanical properties of three dimensional  $C_f/SiC-ZrC-ZrB_2$  composites prepared by reactive melt infiltration method[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(16):3969-3976.

[3] DUAN L, ZHAO X, WANG Y, et al. Comparative ablation behaviors of C/SiC-HfC composites prepared by reactive melt infiltration and precursor infiltration and pyrolysis routes[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(18):16114-16120

[4] 严春雷,刘荣军,曹英斌,等.超高温陶瓷基复合材料制备工艺研究进展[J].*宇航材料工艺*, 2012,42(4):7-11.

YAN C L, LIU R J, CAO Y B, et al. Research progress in preparation techniques of ultrahigh temperature ceramics based composites[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2012,42(4):7-11.

[5] TANG S, DENG J, WANG S, et al. Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 465(1-2):1-7.

[6] LI Z, LI H, ZHANG S, et al. Effect of reaction melt infiltration temperature on the ablation properties of 2D C/C-SiC-ZrC composites[J]. *Corrosion Science*, 2012(58):12-19

[7] HU H, WANG Q, CHEN Z, et al. Preparation and characterization of C/SiC-ZrB<sub>2</sub> composites by precursor infiltration and pyrolysis process[J]. *Ceramics International*, 2010, 36(3):1011-1016.

[8] YANG X, SU Z, HUANG Q, et al. Microstructure and mechanical properties of C/C-ZrC-SiC composites fabricated by reactive melt infiltration with Zr, Si mixed powders[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2013, 29(8):702-710.

[9] 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[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(15):16906-16915.

[10] ZHU Y, HUANG Z, DONG S, et al. Manufacturing 2D carbon-fiber-reinforced SiC matrix composites by slurry infiltration and pip process[J]. *Ceramics International*, 2008, 34(5):1201-1205.

[11] 代吉祥,沙建军,王永昌,等. C/C-SiC-ZrC复合材料的制备及其力学性能[J].*稀有金属材料与工程*, 2016,45(3):742-748.

DAI J X, SHA J J, WANG Y C, et al. Fabrication and mechanical properties of C/C-SiC-ZrC composites[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016,45(3):742-748.

[12] WANG Y, ZHU X, ZHANG L, 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.

[13] TONG Y, BAI S, ZHANG H, et al. C/C-SiC composite prepared by Si-10Zr alloyed melt infiltration [J]. *Ceramics International*, 2012,38(4):3301-3307.

[14] JIANG J, 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.

[15] ERIK O. Capillary infiltration rates into porous media with applications to silcomp processing[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996,79(2):333-338.

[16] KUMAR S, KUMAR A, DEVI R, et al. Capillary infiltration studies of liquids into 3D-stitched C-C preforms: Part B: Kinetics of silicon infiltration [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009,29(12):2651-2657.

[17] CHEN X, FENG Q, GAO L, et al. Interphase degradation of three-dimensional  $C_f/SiC-ZrC-ZrB_2$  composites fabricated via reactive melt infiltration[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017,100(10):4816-4826.

[18] TONG Y, BAI S, QIN Q, et al. Reaction mechanism and microstructure development of Zr-Si alloyed melt-infiltrated ZrC-modified C/C composite [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015,98(7):2065-2073.

[19] NI D, WANG J, DONG S, 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.