

浸渍熔渗复合法制备 C_f/HfC 复合材料及其性能

白宏德, 张虹*, 叶益聪

(国防科学技术大学 航天科学与工程学院, 长沙 410073)

摘要: 采用液相浸渍结合反应熔渗法制备了 C_f/HfC 复合材料。研究了浸渍效果、抗氧化烧蚀微粒分布形貌、熔渗效果与熔渗组织, 并考核了 C_f/HfC 复合材料的抗氧化烧蚀性能和力学性能。结果表明: 经 5 次浸渍-碳化循环和 1 次高温处理工艺制备了含 13wt% 抗氧化烧蚀微粒的 $ZrB_2+HfO_2+TaSi_2$ 改性 C/C 预制体, 其密度和开孔率分别为 1.41 g/cm^3 和 24.84%, 微粒主要分布在纤维束之间的基体碳中, 且分布均匀。改性 C/C 预制体经过 $Hf35Zr10Si5Ta$ 合金反应熔渗制备的 C_f/HfC 复合材料密度和开孔率分别为 2.98 g/cm^3 和 12.95%, 其线烧蚀率为 0.017 1 mm/s, 弯曲强度为 173.76 MPa, 断裂方式为假塑性断裂。

关键词: 液相浸渍; 反应熔渗; C_f/HfC 复合材料; 抗烧蚀; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2016)06-1259-07

C/C 复合材料具有低密度、高强度、低热膨胀系数、在 $2000\text{ }^\circ\text{C}$ 以内强度和模量随温度的升高而增加等特性, 在航空航天、核能、冶金、医疗和体育等领域有着广泛的用途^[1-4]。然而其制备周期长、生产成本高、高温抗氧化性差等不足, 极大限制了它作为结构材料在高温有氧环境中的应用^[5]。

C/C 复合材料由基体碳和碳纤维增强体组成, 其制备过程是首先得到碳纤维增强体(预制体), 然后在其孔隙中填充基体碳(增密)^[6]。致密化是制备 C/C 复合材料的关键技术之一^[7], 其实质是利用气相或液相基体前驱体热解形成的基体碳填充碳纤维预制体孔隙, 常用的方法主要有化学气相渗透(CVI)法和液相浸渍法。CVI 法基体碳与碳纤维结合紧密、结构可调, 是制备高性能 C/C 复合材料的首选方法; 但 CVI 法对设备要求高、工艺周期长、成本高。液相浸渍法所需设备简单、成本较低、制品密度较均匀、尺寸稳定, 是目前制造 C/C 复合材料的主要工艺之一; 但该方法存在工艺周期长, 生产效率低, 制品易产生显微裂纹、分层, 纤维与基体结合不好等缺陷。在高温有氧环境中 C/C 复合材料极易发生氧化, 因而使用前需对其进行抗氧化处

理。基体改性作为 C/C 复合材料氧化防护措施^[7-9]之一, 是通过对碳纤维和基体碳进行改性处理, 提高材料自身的抗氧化能力^[10]。通过对 C/C 复合材料基体陶瓷化改性制备的碳纤维增强耐超高温陶瓷复合材料($C_f/UHTCs$)^[11-13]既继承了 C/C 复合材料轻质高强、抗热震性能优良等特点, 又具有陶瓷材料较强的高温抗氧化烧蚀能力, 具有广阔的应用前景。碳化铪(HfC)熔点为 $3890\text{ }^\circ\text{C}$, 其氧化物 HfO_2 具有熔点高、高温下蒸发表率低的特点, 使得 HfC 陶瓷改性 C/C 复合材料高温抗氧化烧蚀能力突出。反应熔渗法是一种将难熔金属碳化物如 HfC 、 ZrC 、 TaC 等陶瓷相快速、高效引入 C/C 复合材料的有效手段, 其具有工艺简单、生产周期短、无污染、制品致密度高等优点, 受到了众多材料工作者的青睐^[14]。

本文采用液相浸渍法与反应熔渗法复合制备 C_f/HfC 复合材料, 其主要以 HfC 为基体, 此外还含有 ZrC 、 TaC 、 SiC 等陶瓷改性相。在钡酚醛树脂中加入 ZrB_2 、 HfO_2 、 $TaSi_2$ 这 3 种抗氧化烧蚀微粒球磨混匀制得浸渍液, 先采用液相浸渍工艺增密低密度 C/C 预制体制得密度较高、开孔率适中的改性

收稿日期: 2015-10-29; 录用日期: 2015-10-31; 网络出版时间: 2015-11-27 09:57

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20151127.0957.006.html

基金项目: 国家自然科学基金(51302315)

通讯作者: 张虹, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为高温结构材料。

E-mail: 389695459@qq.com

引用格式: 白宏德, 张虹, 叶益聪. 浸渍熔渗复合法制备 C_f/HfC 复合材料及其性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(6): 1259-1265.

BAI H D, ZHANG H, YE Y C. Preparation and property of C_f/HfC composites by liquid impregnation combined reactive melt infiltration[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(6): 1259-1265 (in Chinese).

C/C 预制体, 再通过 $\text{Hf}_{35}\text{Zr}_{10}\text{Si}_5\text{Ta}$ 合金反应熔渗改性 C/C 预制体制备出 $\text{C}_\text{f}/\text{HfC}$ 复合材料。分析 $\text{C}_\text{f}/\text{HfC}$ 复合材料的组织结构, 对其性能进行了考核。

1 实验方法

1.1 浸渍液制备

首先将 ZrB_2 、 HfO_2 、 TaSi_2 微粒(粒径约 $5\ \mu\text{m}$)以物质的量之比 $50:35:15$ 球磨混匀, 然后与钡酚醛树脂以质量比 $1:5$ 球磨 $12\ \text{h}$, 使微粒均匀分散在钡酚醛树脂中。

1.2 液相浸渍

首先, 采用真空-压力浸渍法, 将样品放入浸渍罐内, 抽真空至预定时间, 吸入 $\text{ZrB}_2 + \text{HfO}_2 + \text{TaSi}_2$ 改性钡酚醛浸渍液($60\ ^\circ\text{C}$ 下预热 $30\ \text{min}$)至完全浸没样品, 停止加料, 继续抽真空至规定时间后开始加压, 保压一定时间后取出样品; 然后, 将样品在 $150\ ^\circ\text{C}$ 下进行固化, 再进行 $900\ ^\circ\text{C}$ 碳化, 重复以上步骤至所要求, 最后对样品进行 $2\ 400\ ^\circ\text{C}$ 高温处理制备出 $\text{ZrB}_2 + \text{HfO}_2 + \text{TaSi}_2$ 改性 C/C 预制体。

1.3 反应熔渗

使用高真空电弧熔炼炉制备 $\text{Hf}_{35}\text{Zr}_{10}\text{Si}_5\text{Ta}$ 合金, 在 ZT-50-22 真空碳管烧结炉中对改性 C/C 预制体在 $1\ 950\ ^\circ\text{C}$ 下进行熔渗, 熔渗时间为 $30\ \text{min}$ 。

1.4 分析测试

采用阿基米德排水法原理测定样品密度和开孔率, 使用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪和 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜分析表征样品物相与微观形貌, 使用 DR6130 型氧乙炔焰烧蚀仪考核材料的抗氧化烧蚀性能, 使用 WDW-100 型电子万能力学测试仪采用三点弯曲法测定复合材料的弯曲强度。

2 结果与讨论

2.1 浸渍效果

表 1 为液相浸渍工艺循环过程中 C/C 预制体的密度和开孔率。前 3 次工艺循环后样品密度增加明显, 开孔率急剧下降, 第 4、5 次工艺循环后样品密度无明显增加, 但开孔率进一步下降。浸渍前 C/C 预制体密度为 $0.87\ \text{g}/\text{cm}^3$, 开孔率高达 47.43% , 经 5 次浸渍-碳化工艺循环后, 其密度增至 $1.52\ \text{g}/\text{cm}^3$, 开孔率降低至 7.69% 。采用机加

表 1 液相浸渍工艺循环过程中 C/C 预制体的密度和开孔率

Table 1 Densities and open porosities of C/C preforms during liquid impregnation process cycles

Cycle No.	Density/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Open porosity/%
0	0.87	47.43
1	1.12	31.18
2	1.39	20.35
3	1.50	14.14
4	1.51	12.47
5	1.52	7.69

工去掉预制体约 $2\ \text{mm}$ 厚表层后, 测得预制体密度为 $1.49\ \text{g}/\text{cm}^3$, 开孔率为 16.42% , 这表明浸渍后预制体内存在密度梯度, 表层密度较大, 内部密度较小, 表层的浸渍通道堵塞严重, 影响了浸渍效果。

将机加工后的样品置于高温石墨化炉中 $2\ 400\ ^\circ\text{C}$ 下高温处理 $2\ \text{h}$, 样品的密度降低至 $1.41\ \text{g}/\text{cm}^3$, 开孔率增加至 24.84% 。因此, 在制备改性 C/C 预制体时可以通过机加工结合高温处理打开浸渍过程中产生的闭孔, 提高后续浸渍效果, 获得致密度更高的预制体。

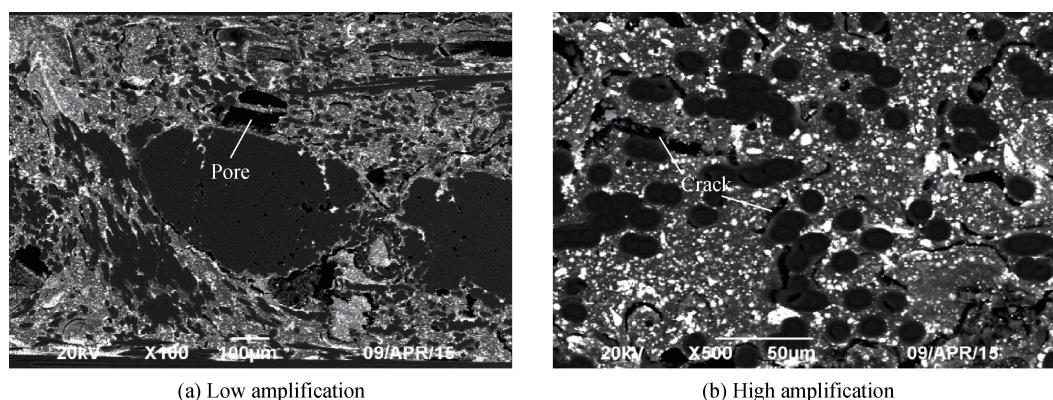
根据液相浸渍工艺循环过程中样品质量变化和浸渍液配比等计算可得, 引入的抗氧化烧蚀微粒占改性 C/C 预制体的质量分数约为 13% 。

2.2 $\text{ZrB}_2 + \text{HfO}_2 + \text{TaSi}_2$ 改性 C/C 微粒分布形貌

图 1 为液相浸渍工艺制备的 $\text{ZrB}_2 + \text{HfO}_2 + \text{TaSi}_2$ 改性 C/C 预制体截面微观形貌。从图 1(a)中可以清楚地观察到液相浸渍工艺引入的抗氧化烧蚀微粒大多数分布在纤维束之间的碳基体中, 在纤维束内部微粒分布较少, 预制体中存在少量尺寸较大的孔隙。

由于浸渍前 C/C 预制体中存在 2 种类型的孔隙, 1 种位于碳纤维束之间, 尺寸较大, 直径约几十到几百微米, 另 1 种位于纤维束内部, 尺寸较小, 直径约几百纳米到几微米, 在浸渍过程中浸渍液优先填充纤维束之间较大的孔隙, 渗入纤维束内的浸渍液较少, 因而观察到了上述微粒分布形貌。

树脂碳和微粒填充了 C/C 预制体纤维束之间原有的大孔, 微粒比较均匀地分布在树脂碳中, 在碳纤维束附近出现少量的“团聚”, 树脂碳与 CVI 热解碳界面结合较差, 存在较多的微裂纹(见图 1(b)), 这也证实了液相浸渍法制备 C/C 复合材

图 1 $ZrB_2 + HfO_2 + TaSi_2$ 改性 C/C 预制体截面微观形貌Fig. 1 Cross-section micro morphologies of $ZrB_2 + HfO_2 + TaSi_2$ modified C/C preform

料时制品易产生显微裂纹、纤维与基体结合不好等缺陷这一论断。改性 C/C 预制体中残留的孔隙和微裂纹在反应熔渗时成为合金熔体的渗入通道, C/C 预制体将得到进一步填充致密。

2.3 改性 C/C 熔渗效果与熔渗组织

采用排水法测得 C_f/HfC 复合材料的密度和开孔率分别为 2.98 g/cm^3 和 12.95% 。图 2 为 C_f/HfC 复合材料微观组织形貌。渗入预制体内部的合金熔体填充了改性 C/C 预制体中的大部分孔隙, 并与熔体渗入通道周围的碳基体发生反应生成高熔点的碳化物陶瓷相, 样品中残留了少量的孔隙和微裂纹。在未参与反应的树脂碳基体中仍可观察到均匀分布的抗氧化烧蚀微粒, 残余的微裂纹中也可以观察到微粒填充。

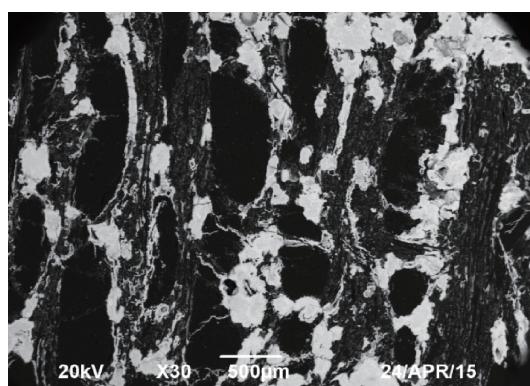
图 3 为 $Hf35Zr10Si5Ta$ 合金和 C_f/HfC 复合材料 XRD 分析结果。可知 $Hf35Zr10Si5Ta$ 合金中含有 Hf、Zr、 Hf_2Si 、 Zr_2Si 以及 Ta_2Si 相。根据 C_f/HfC 复合材料 XRD 分析结果可知, 反应熔渗过程

中主要生成了 HfC 和 ZrC 相, 此外还生成了少量的 SiC 、 TaC 、 TaB_2 相; Hf_2Si 相应为 $Hf35Zr10Si5Ta$ 合金中未参与反应的相; 熔渗组织中也可能含残余少量的 Hf 、 Zr 相。

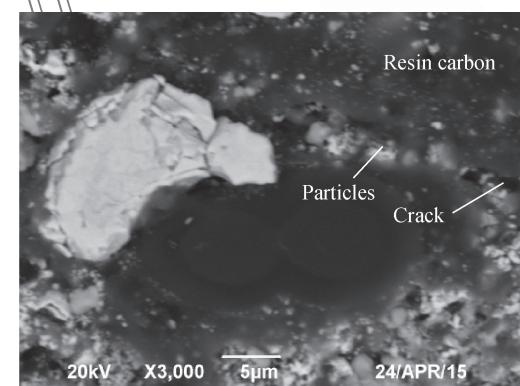
因此浸渍熔渗复合法制备的 C_f/HfC 复合材料中应含有 C 相, 液相浸渍引入的 ZrB_2 、 $TaSi_2$ 、 HfO_2 相、熔渗过程中生成的 HfC 、 ZrC 、 TaC 、 SiC 、 TaB_2 相, 以及熔渗合金中未参与反应的少量 Hf_2Si 、 Hf 、 Zr 相。

2.4 氧乙炔焰烧蚀考核

对 C_f/HfC 复合材料参照 GB 323A—96 标准^[15] 使用氧乙炔焰考核其抗氧化烧蚀性能, 为了对比分析, 同时对密度分别为 1.30 、 1.50 、 1.70 g/cm^3 的 C/C 复合材料进行烧蚀, 各样品烧蚀时间为 60 s , C_f/HfC 复合材料及 C/C 复合材料氧乙炔焰线烧蚀率和质量烧蚀率见表 2。可知, 浸渍熔渗制备的 C_f/HfC 复合材料线烧蚀率较低, 其线烧蚀率和质量烧蚀率均低于密度为

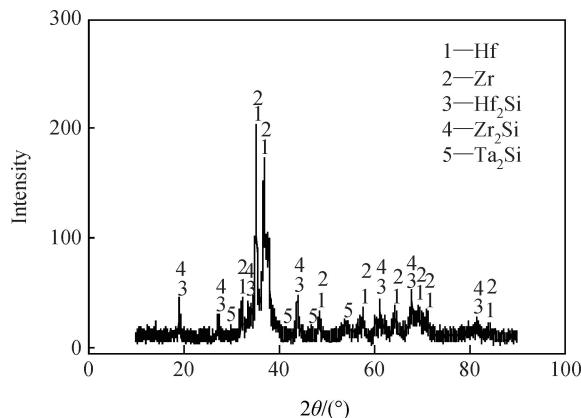


(a) Low amplification

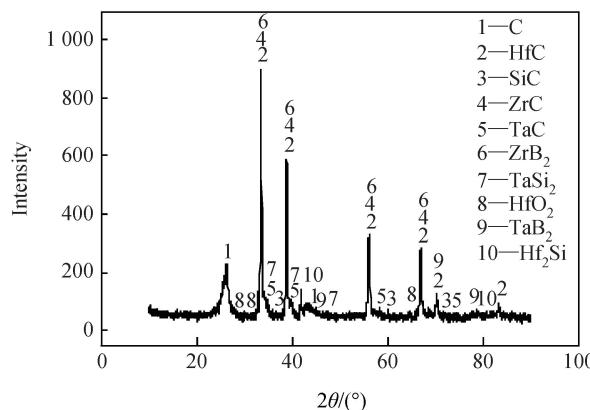


(b) High amplification

图 2 C_f/HfC 复合材料微观组织形貌Fig. 2 Microstructure morphologies of C_f/HfC composites



(a) Hf35Zr10Si5Ta alloy



(b) Cf/HfC composites

图 3 Hf35Zr10Si5Ta 合金和 Cf/HfC 复合材料 XRD 分析结果

Fig. 3 XRD analysis results of Hf35Zr10Si5Ta alloy and Cf/HfC composites

表 2 Cf/HfC 复合材料及 C/C 复合材料氧乙炔焰线烧蚀率和质量烧蚀率

Table 2 Linear ablation rates and mass ablation rates of Cf/HfC composites and C/C composites in oxyacetylene flame

Sample	Linear ablation rate/(mm·s ⁻¹)	Mass ablation rate/(g·s ⁻¹)
Cf/HfC composites	0.017 1	0.001 38
1.39 g/cm ³ C/C composites	0.041 3	0.007 81
1.50 g/cm ³ C/C composites	0.035 2	0.006 15
1.70 g/cm ³ C/C composites	0.022 2	0.008 48

1.70 g/cm³ 的 C/C 复合材料, 表明其具有很好的抗氧化烧蚀性能。

图 4 为 Cf/HfC 复合材料氧乙炔焰烧蚀后宏观



图 4 Cf/HfC 复合材料氧乙炔焰烧蚀后宏观形貌

Fig. 4 Macroscopic morphology of Cf/HfC composites after oxyacetylene flame ablation

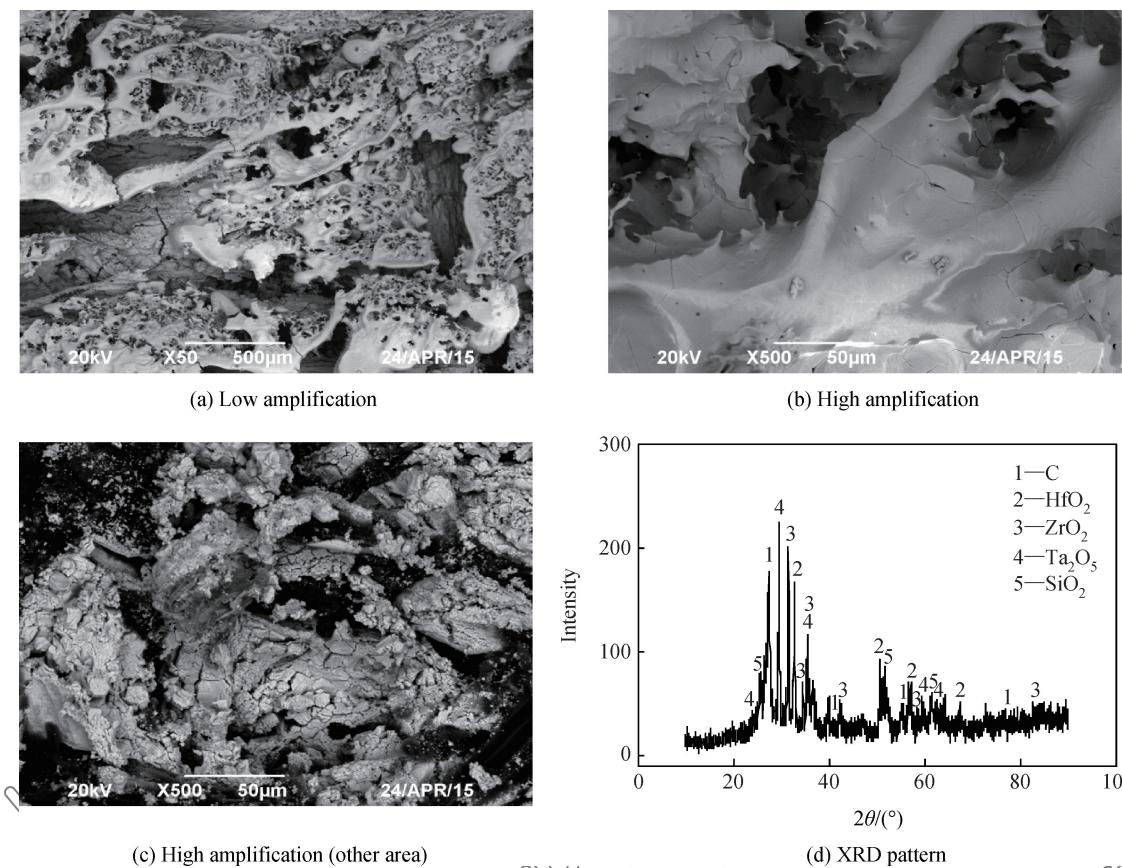
形貌。样品表面形成一层较为完整致密的烧蚀产物。靠近烧蚀中心的烧蚀产物呈玻璃态, 十分致密光滑, 与基体材料结合牢固; 远离烧蚀中心的烧蚀产物相对疏松, 与基体结合变差, 有部分产物发生脱落。

图 5 为 Cf/HfC 复合材料氧乙炔焰烧蚀 60 s 后微观形貌及 XRD 谱图。由图 5(a)可知, 烧蚀产物覆盖基体比较完整, 无明显的基体裸露。对烧蚀中心致密光滑的烧蚀产物放大观察(见图 5(b)), 可以看到其仍有一些微裂纹和孔洞等缺陷, 能谱分析表明致密光滑的烧蚀产物主要是 Ta、Zr、Hf 的氧化物。远离烧蚀中心的产物呈大块状, 连续性较差, 其主要是由 Hf 和 Zr 的氧化物组成。由 XRD 分析(见图 5(d))可知, 烧蚀产物为 HfO₂、ZrO₂、Ta₂O₅ 及 SiO₂, 因此可以确定致密光滑的氧化物组成为 HfO₂、ZrO₂、Ta₂O₅ 以及少量的 SiO₂, 较为疏松的氧化物主要组成为 HfO₂ 和 ZrO₂, 可能含有少量的 Ta₂O₅ 和 SiO₂。

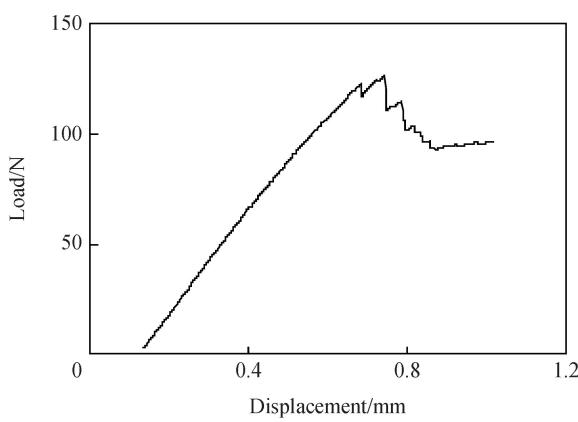
2.5 力学性能与断口形貌

采用三点弯曲法测定了 Cf/HfC 复合材料、1.39 g/cm³ C/C 复合材料以及浸渍前 C/C 预制体的弯曲强度, 结果如表 3 所示。可知, 0.87 g/cm³ C/C 预制体的弯曲强度很低, 仅为 26.42 MPa, 浸渍熔渗复合制备的 Cf/HfC 复合材料力学性能有了明显改善, 其弯曲强度达到了 173.76 MPa, 高于密度为 1.39 g/cm³ C/C 复合材料的弯曲强度。

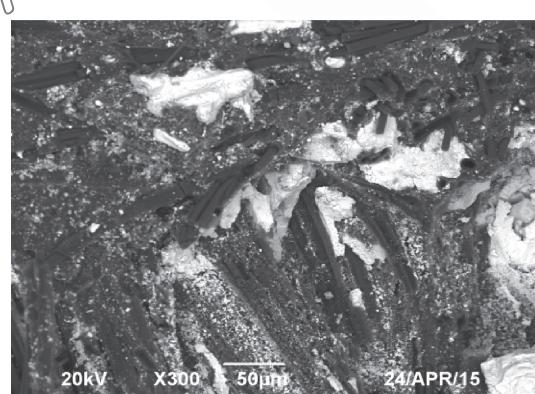
图 6 为 Cf/HfC 复合材料载荷-位移曲线和断口形貌。由图 6(a)可知, 在加载初期, 载荷随位移线性增加, 当载荷达到最大值后, 载荷呈“锯齿”型

图 5 C_f/HfC 复合材料氧乙炔焰烧蚀 60 s 后微观形貌及 XRD 谱图Fig. 5 Microscopic morphologies and XRD pattern of C_f/HfC composites after oxyacetylene flame ablation for 60 s表 3 C_f/HfC 复合材料、C/C 复合材料及 C/C 预制体的弯曲强度Table 3 Flexural strength of C_f/HfC composites, C/C composites and C/C preform

Sample	Flexural strength/MPa
C _f /HfC composites	173.76
1.39 g/cm ³ C/C composites	142.57
0.87 g/cm ³ C/C preform	26.42



(a) Load-displacement curve

图 6 C_f/HfC 复合材料载荷-位移曲线和断口形貌

(b) Fracture morphology

Fig. 6 Load-displacement curve and fracture morphology of C_f/HfC composites

下降, 且能够在长时间内保持较大的载荷。由图 6(b)可以看出, C_f/HfC 复合材料断口有少量碳纤维束拔出, 由于纤维束的拔出到断裂过程需要较大的作用力, 且整个过程可以持续较长时间, 因此载荷达到最大值后并未急剧下降, 而是能够在较大的载荷状态下维持一段时间, 与载荷-位移曲线变化趋势相吻合。结合载荷-位移曲线和断口形貌可以确定 C_f/HfC 复合材料断裂方式为假塑性断裂。

3 结 论

(1) 采用球磨混合法制备的 $ZrB_2 + HfO_2 + TaSi_2$ 改性钡酚醛浸渍液经 5 次浸渍-碳化循环和 1 次高温处理工艺可制备出含 13wt% 抗氧化烧蚀微粒的 $ZrB_2 + HfO_2 + TaSi_2$ 改性 C/C 预制体, 其密度和开孔率分别为 1.41 g/cm^3 和 24.84%。微粒主要分布在改性 C/C 预制体纤维束之间的基体碳中, 分布均匀。

(2) 浸渍熔渗复合法制备的 C_f/HfC 复合材料密度为 2.98 g/cm^3 , 开孔率为 12.95%。氧乙炔焰烧蚀 60 s 后, C_f/HfC 复合材料表面生成一层由 HfO_2 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 以及 SiO_2 组成的氧化物保护层, 其线烧蚀率为 0.017 1 mm/s , 弯曲强度为 173.76 MPa, 断裂方式为假塑性断裂。

参考文献:

- [1] SAVAGE G. Carbon-carbon composites [M]. London: Chapman and Hall, 1993: 193-225.
- [2] 张慧茹. 碳/碳复合材料概述[J]. 合成纤维, 2011, 40(1): 1-4.
- [3] ZHANG H R. Carbon-carbon composites—An overview[J]. Synthetic Fiber in China, 2011, 40(1): 1-7 (in Chinese).
- [4] SHEEHAN J E, BUESKING K W, SULLIVAN B J. Carbon-carbon composites[J]. Annual Review of Materials Science, 1994, 24(1): 19-44.
- [5] JIADE L. The progress and application prospect of composite techniques for SRM[J]. Solid Rocket Technology, 2001, 24(1): 46-52.
- [6] LI H J, XUE H. Research status and prospect of anti-oxidation coatings for carbon/carbon composites[J]. Journal of Inorganic Materials, 2010, 25(4): 337-343.
- [7] 刘锦, 刘秀军, 胡子均, 等. 碳/碳复合材料致密化影响因素的研究进展[J]. 天津工业大学学报, 2010, 29(1): 31-35.
- [8] LIU J, LIU X J, HU Z J, et al. Progress of influence factors of densification in C/C composites[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2010, 29(1): 31-35 (in Chinese).
- [9] GAO Y, SONG H H, DONG X H. Progress of C/C composites[J]. Materials Reviews, 2002, 16(7): 44-47 (in Chinese).
- [10] 张中伟, 王俊山, 许正辉, 等. C/C 复合材料抗氧化研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2004, 34(2): 1-7.
- [11] ZHANG Z W, WANG J S, XU Z H, et al. Study development on the oxidation resistance of C/C composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 2004, 34(2): 1-7 (in Chinese).
- [12] 杨星, 崔红, 闫联生. C/C 复合材料基体改性研究现状[J]. 材料导报, 2007, 21(8): 22-29.
- [13] YANG X, CUI H, YAN L S. Research status on matrix modification of C/C composite[J]. Materials Reviews, 2007, 21(8): 22-29 (in Chinese).
- [14] DAVID E G. Ceramic matrix composite (CMC) thermal protection systems (TPS) and hot structures for hypersonic vehicles: AIAA-2008-2682[R]. Reston: AIAA, 2008.
- [15] 相华. 化学液相浸渗法制备 C/C-TaC 复合材料及其烧蚀性能研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2006.
- [16] YANG H. Study on preparation and ablation properties of C/C-TaC composite by CVI method[D]. Xi'an: Northwest Polytechnical University, 2006 (in Chinese).
- [17] 杨国威. C/C-ZrB₂(ZrC, TaC) 超高温陶瓷基复合材料制备工艺及性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2008.
- [18] YANG G W. Preparation process and properties of C/C-ZrB₂(ZrC, TaC) ultra high temperature ceramics[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2008 (in Chinese).
- [19] 杨振寰. 铥基合金低温熔渗碳材料机理研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2014.
- [20] YANG Z H. The infiltration mechanism study of Hf-based alloy into the carbon materials at low temperature[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2014 (in Chinese).
- [21] 胡明轩, 王俊, 李阿凤, 等. 烧蚀材料烧蚀试验方法: GJB 323A—96[S]. 北京: 国防科工委军标出版社, 1996.
- [22] HU M X, WANG J, LI A F, et al. Test methods for ablation of ablators: GJB 323A—96[S]. Beijing: National Defense Military Standard Press, 1996 (in Chinese).

Preparation and property of C_f/HfC composites by liquid impregnation combined reactive melt infiltration

BAI Hongde, ZHANG Hong*, YE Yicong

(College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology,
Changsha 410073, China)

Abstract: The C_f/HfC composite was prepared by liquid impregnation combined reactive melt infiltration technique. The impregnation efficiency, anti-oxidant and anti-ablation particles distribution morphology, infiltration efficiency and infiltration organization were studied, the antioxidant ablation property and mechanical properties of C_f/HfC composites were also assessed. Results show that the modified C/C preform which contains 13wt% ZrB₂ + HfO₂ + TaSi₂ particles was obtained after five cycles of impregnation-carbonization and one high-temperature treatment process, the density and open porosity of which are 1.41 g/cm³ and 24.84%, respectively. Particles are mainly distributed in matrix carbon between fiber bundles, and the distribution is uniform. The C_f/HfC composites whose density and open porosity are 2.98 g/cm³ and 12.95%, was prepared after Hf35Zr10Si5Ta alloy reactively melt infiltrated modified C/C perform. The linear ablation rate is 0.017 1 mm/s, the flexural strength is 173.76 MPa, and the fracture mechanism is pseudo-ductile fracture.

Keywords: liquid impregnation; reactive melt infiltration; C_f/HfC composites; ablation resistance; mechanical properties