

# 碳化锆陶瓷复合材料的制备、显微组织与性能

王东, 王玉金

(哈尔滨工业大学 特种陶瓷研究所, 哈尔滨 150001)

**摘要:** 碳化锆(ZrC)陶瓷复合材料具有熔点高、密度低、耐烧蚀的优点, 在超硬、航天防热、新能源等领域应用前景广阔。本文概述了 ZrC 金属陶瓷和复相陶瓷、纤维增强 ZrC 复合材料的制备方法。着重介绍了粉末烧结、先驱体转化、反应浸渗等工艺的应用, 并讨论了不同制备工艺下复合材料显微组织的特点。在总结两类材料力学性能和烧蚀性能的基础上, 分析了各自的影响因素, 并指出 ZrC 金属陶瓷和复相陶瓷韧性低, 纤维增强 ZrC 复合材料烧蚀层易剥落的问题。最后总结展望了 ZrC 陶瓷复合材料相关研究的发展趋势。

**关键词:** ZrC 复合材料; 制备; 组织结构; 性能; 综述

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A

## Processing, Microstructure and Properties of ZrC Ceramic Composites

WANG Dong, WANG Yu-Jin

(Institute for Advanced Ceramics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** ZrC ceramic composites have been proposed for a variety of applications in super-hard, thermal protection and new energy fields due to their excellent properties, such as high melting point, low density and good ablation resistance. The preparation techniques for ZrC cements, composite ceramics and fiber reinforced ZrC composites are reviewed, including powder sintering, precursor infiltration and pyrolysis and reactive melt infiltration. The effects of processing on microstructure of ZrC composite are discussed. Mechanical properties and ablation properties of ZrC ceramic composites are summarized. The problems, low toughness and spalling of ablation layer, for ZrC cements, composite ceramics and fiber reinforced ZrC composites are proposed, respectively. Finally, the trend of researches on ZrC ceramic composites is also prospected.

**Key words:** ZrC ceramic composites; preparation; microstructure; performance; review

碳化锆(ZrC)作为超高温陶瓷家族的一员, 具有高硬度(25.5 GPa)、超高熔点(3400℃)以及良好的化学稳定性, 被广泛应用于磨料、刀具、超硬薄膜材料和耐火材料; ZrC 的密度(6.56 g/cm<sup>3</sup>)低, 在超高温氧化环境中, ZrC 表面生成 ZrO<sub>2</sub> 膜能够保护基体材料不被进一步侵蚀, 是理想的航天防热材料<sup>[1]</sup>; ZrC 中子吸收截面小, 耐辐射性能好, 有望应用于第四

代核能系统<sup>[2]</sup>。此外, ZrC 还具有良好的热导率和较低的辐射损失, 成为新一代太阳能热电接收器的候选材料<sup>[3-4]</sup>。ZrC 作为基体或增强相与难熔金属(W、Mo、Nb 等)<sup>[5-8]</sup>和高熔点化合物<sup>[9-18]</sup>复合, 可以降低烧结温度, 改善彼此性能, 得到轻质、高强韧、抗氧化的 ZrC 金属陶瓷或复相陶瓷。利用连续(炭)纤维增韧 ZrC 基体, 可以有效克服 ZrC 陶瓷韧性差、可

收稿日期: 2014-09-19; 收到修改稿日期: 2014-11-23

基金项目: 国家自然科学基金(51172052); 新世纪优秀人才支持计划(NCET-13-0177); 中央高校基本科研业务费专项资金(National Natural Science Foundation of China(51172052); Program for New Century Excellent Talents in University(NCET-13-0177); Fundamental Research Funds for the Central Universities

作者简介: 王东(1986-), 男, 博士研究生. E-mail: wangdong\_tz@163.com

通讯作者: 王玉金, 教授. E-mail: wangyuj@hit.edu.cn

靠性低等不足,获得可靠性高、抗热震、耐烧蚀的碳纤维增强 ZrC 复合材料( $C_f/ZrC$ )<sup>[19]</sup>。本文将对这两类材料的研究现状进行综述,重点介绍粉末烧结制备 ZrC 金属陶瓷、复相陶瓷,先驱体法和反应浸渗法制备  $C_f/ZrC$  的工艺、材料的显微组织和性能,最后对 ZrC 陶瓷复合材料相关研究做几点展望。

## 1 制备工艺

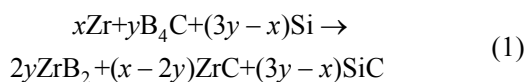
### 1.1 ZrC 金属陶瓷和复相陶瓷的制备

ZrC 金属陶瓷和复相陶瓷最主要的制备方法是粉末烧结,此外还有反应浸渗以及电弧熔炼-定向凝固等<sup>[9]</sup>,本文着重介绍前两种方法。

无压烧结(Pressureless Sintering, PLS)是最基本的烧结方式,产品尺寸不受限制,简单易行。ZrC 共价键强,自扩散系数低<sup>[20]</sup>,而烧结温度过高会导致晶粒快速长大,降低材料性能。目前已很少采用超高温无压烧结的技术。细化粉末、增加缺陷可以降低烧结温度。ZrC、Si 和石墨粉经高能球磨后 2100℃ 烧结得到的 ZrC-SiC 复合材料,致密度可以达到 96.7%<sup>[21]</sup>。在 ZrC-ZrO<sub>2</sub> 体系中,ZrO<sub>2</sub> 和 ZrC 反应会形成含较多缺陷的化合物,起到增强扩散、加速致密化的效果<sup>[22]</sup>。烧结过程中,生成与粉体润湿良好的晶间液相可以促进烧结。添加 20vol% MoSi<sub>2</sub> 生成液相后,ZrC-HfC、ZrC-ZrB<sub>2</sub> 的致密度超过 95%<sup>[17]</sup>。胡志毅<sup>[23]</sup>从调控烧结制度出发,采用无压两步法获得了板状晶自增韧 ZrC-ZrB<sub>2</sub> 复合材料。

热压/热等静压烧结(Hot Pressing/Hot Isostatic Pressing, HP/HIP)是陶瓷致密化的常用手段。HIP-ZrC-Mo 在 1800℃ 烧结 1 h,致密度超过 98%<sup>[24]</sup>,热压致密化温度比 PLS 低 350℃<sup>[25]</sup>。热压过程中一般会加入助剂,B、C、B<sub>4</sub>C 等可以除去粉末表面的氧化层,增强烧结性<sup>[26]</sup>;Al、Si、La 等在热压过程中形成与粉末润湿良好的液相促进烧结<sup>[27-29]</sup>;难熔碳化物和 ZrC 反应,生成含较多缺陷的化合物,起到增强扩散、加速致密化的效果<sup>[26]</sup>。非化学计量 ZrC( $ZrC_x$ )的屈服应力随 C 缺位量增加而降低,可以降低 ZrC 陶瓷复合材料的热压致密化温度<sup>[27-28]</sup>。

反应热压烧结(Reactive Hot Pressing, RHP)与热压烧结相比,具有更多优点:该工艺一步完成反应和致密化,无需烧结助剂,烧结温度低;可以通过调整反应物配比调控材料的微观结构,并且这些原位生成相化学兼容性好,分布均匀<sup>[30]</sup>。ZrC-ZrB<sub>2</sub> (-SiC)复合材料一般通过下列反应得到<sup>[30]</sup>:



800℃ 时,ZrB<sub>2</sub> 虽然比 ZrC 稳定,但是 ZrC<sub>x</sub> 先于 ZrB<sub>2</sub> 生成;SiC 则要在 1100℃ Zr 完全转化为 ZrC 和 ZrB<sub>2</sub> 后,才会由 Si 与 ZrC、B<sub>4</sub>C 反应生成<sup>[30]</sup>。由于上述反应强烈放热,在一定的条件下( $T_{ad} \geq 2073^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_{298K}^\theta/C_{p298K} > 2273^\circ\text{C}$ )会触发自蔓延高温反应(Self-propagation High-temperature Synthesis, SHS)。不同研究者对 SHS 的作用看法不一。Wu 等<sup>[10]</sup>通过高能球磨细化反应物,并控制烧结工艺,制得的 ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC 复合材料在 1600℃ 即达到 97.3% 的致密度,而不发生 SHS 时致密度只有 89.9%。Qu 等<sup>[30]</sup>则认为 SHS 会形成非平衡相,进而导致低致密度。其研究显示:不发生 SHS 的烧结物致密度可达 99.6%。两个研究的结果不同也许是烧结工艺和原料配比不同造成的。从式(1)中可以看出,SiC 的生成量受到物料配比的限制。在原料中添加 SiC 可以制得 SiC 体积分数大于 20% 的 ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC 复合材料,但 SiC 的含量过多对致密化过程不利<sup>[31]</sup>。偏离(1)式配比加入过量 Zr,利用高温液相中 ZrB<sub>2</sub> 择优生长的特性,调控微观结构,可以获得自增韧 ZrB<sub>2</sub>-ZrC-Zr 复合材料<sup>[32]</sup>。

无压或者热压烧结 ZrC 陶瓷复合材料需要在 2000℃ 左右保温几十分钟到几个小时。保温时间的延长会导致组织粗化,并增加成本。放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering, SPS)作为一种新颖的烧结方法越来越受到研究者的重视,它具有升温迅速、烧结快、操作简便、可重复性强、安全可靠等优点<sup>[33]</sup>。如采用热压工艺(2000℃)烧结 ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC,要获得 98% 的致密度,保温时间需要超过 1 h,而 SPS 在 2 min 内即可实现<sup>[34]</sup>。压力和保温温度是 SPS 的两个重要参数。ZrC<sub>x</sub> 在 1950℃,40 MPa 烧结时致密度低于 92%,100 MPa 烧结致密度可超过 96%<sup>[35]</sup>。Zr、C、O 化合物的致密度,随着保温温度的升高而增大。共晶成分的 ZrC-ZrB<sub>2</sub> 在 50 MPa-SPS 时,1400℃ 即开始致密化,一直延续到 1800℃。但是高温致密化后期晶粒粗化严重并产生大量晶间孔隙,且温度过高会导致物质挥发、致密度下降,这些弊端不容忽视<sup>[29,36]</sup>。此外,SPS 制备的材料尺寸普遍较小,这给材料性能测试和应用带来不便<sup>[37]</sup>。

反应浸渗法(Reactive Melt Infiltration, RMI),是将金属(合金)熔体浸渗到事先制备好的多孔陶瓷坯体中,利用熔体和坯体的反应得到复合材料的一种方法。该方法具有材料致密、快速近净成型的优点。Zr 熔体渗入 B<sub>4</sub>C 坯体中,制备的 ZrC-ZrB<sub>2</sub>-Zr

复合材料致密度超过 99%。通过调节 Zr 的残余量可以控制断裂韧性<sup>[38]</sup>。将  $B_4C$  掺入  $ZrB_2$  中制得复合坯体, 1900℃ 渗入 Zr, 反应 10 min 即可获得相应材料<sup>[39]</sup>。Dickerson 等<sup>[40-41]</sup>在 1200~1300℃ 将  $Zr_2Cu$  合金熔渗进 WC 坯体, 制备了致密、形状复杂的  $ZrC/W$  基火箭发动机喉衬。虽然可以利用反应产物的体积大于反应物体积的原理, 通过 3D 打印等先进技术精确控制坯体气孔率来减少产品中的熔体残余, 但是熔体残余似乎难以避免<sup>[42]</sup>。残余的熔体会在一定程度上影响材料的高温性能。此外, 对反应浸渗过程中生成的一些新型多元化合物<sup>[43]</sup>的研究尚不深入。

## 1.2 纤维增强 ZrC 复合材料的制备

浆料热压烧结法(Slurry Infiltration and Hot Pressing, SIHP)难以制备形状复杂的三维预制体增强 ZrC 复合材料, 且高温高压使纤维严重受损, 现在已经较少采用。化学气相浸渍(Chemical Vapor Infiltration, CVI)成本相对较高, 制备周期长, CVI- $C_f/ZrC$  的报道极少<sup>[44]</sup>。下面介绍目前研究比较广泛的两种方法, 可以低成本制备具有复杂形状的三维预制体增强  $C_f/ZrC$ 。

先驱体/浆料浸渍热解法(Precursor Infiltration and Pyrolysis, PIP)采用液相先驱体或者混合陶瓷粉体的浆料浸渍纤维骨架, 然后在一定温度下热解, 获得纤维增强陶瓷基复合材料。该法具有近净成型、基体纯度好、原位细晶组织均匀等优点<sup>[45]</sup>。难熔金属碳化物的先驱体(难熔金属有机聚合物)合成工艺复杂且产率低、危险性大, 故一般采用替代办法<sup>[46]</sup>。 $ZrC$ 可以通过水基(氧氯化锆水合物( $ZrOCl_2$ )混合酚醛树脂等含碳物质)或者醇基( $Zr(OC_4H_9)_4$ 的二乙烯基苯的溶液)先驱体在 1700℃ 左右发生碳热反应获得。其中, 水基先驱体“干燥-固化-交联”的时间较长, 裂解产物疏松易碎, 制备效率低; 醇基先驱体具有较合适的浓度、粘度和交联性质, 应用较广。考虑到陶瓷基体的产率, 在先驱体中添加一定量的  $ZrB_2$ 、 $ZrC$  等的细粉, 可以提高超高温组分体积分数、缩短制备周期。在先驱体中掺入聚碳硅烷(PCS)或  $SiC$  细粉, 可以引入  $SiC$ <sup>[47]</sup>来提高材料的抗氧化能力。

浆料的流动性对浸渍过程影响较大。如果浆料流动性差,  $ZrC$  微粒填充纤维束间的大孔隙并出现架桥现象, 热解后材料中会出现较多的微裂纹和孔隙, 严重影响力学性能<sup>[48]</sup>。Zhao 等<sup>[49]</sup>使用  $Zr(OC_4H_9)_4$  和二乙烯基苯作为  $ZrC$  的先驱体, 得到了 3D  $C_f/ZrC$  复合材料, 但是需要经过 16 次的“浸

渍-固化-热解”循环, 且成品的孔隙率高达 34.3%, 严重影响材料的使用。寻求浸渍性能优、产率高、廉价的新型  $ZrC$  先驱体, 防止热解时纤维的损伤、晶粒的粗化是进一步研究的关键。

RMI 是制备纤维增强陶瓷基复合材料的另一种有效方法。Ultramet 公司的复杂结构纤维增强难熔碳化物推力室即用该法生产<sup>[50]</sup>。将  $Zr$ (合金)熔体浸渗到多孔  $C/C$  坯体内, 可在短时间内获得致密度较高的  $C_f/ZrC$ 。RMI 的影响因素众多, 可在很大的范围内改变工艺参数, 获得具有不同性能的  $C_f/ZrC$ 。主要调控因素为多孔坯体的性质(成分、孔隙率)和熔体成分。合理设计熔体成分, 可以降低熔渗温度, 减少高温制备过程中纤维的损伤。近期, 中国学者在这方面做了大量工作<sup>[51-54]</sup>。用  $Zr-Si$  和  $Zr-B$  等共晶成分的熔体代替纯  $Zr$ , 在降低工艺温度的同时引入  $SiC$ 、 $ZrB_2$  等物质, 可望提高材料的高温抗氧化性<sup>[55-56]</sup>。但是, 共晶成分点  $Si$  和  $B$  的含量非常少, 产品中  $SiC$ 、 $ZrB_2$  的含量不足以有效提高材料的抗氧化性。Ultramet 技术中关于纤维保护层、多孔  $C/C$  坯体的制备等关键部分尚未公开。未来, 除需解决以上技术难题外, 浸渗过程中熔体与坯体的润湿、浸渗行为、反应机制、反应动力学等基础问题也是重要的研究方向。

## 2 组织特征

### 2.1 ZrC 金属陶瓷和复相陶瓷的显微组织

材料的微观结构取决于原料的性质(粒径、纯度、形态等)和制备工艺。 $ZrC$  陶瓷复合材料一般需要在 1600℃ 以上烧结。高温容易使晶粒快速长大, 所以文献报道的晶粒尺寸一般大于 1  $\mu m$ 。即使事先将粉体破碎到亚微米量级, PLS/HP 后的晶粒尺寸也大于 1  $\mu m$ (图 1(a)), 如果将烧结温度提高 200℃, 晶粒尺寸增大 4 倍(图 1(b))<sup>[21]</sup>。低温 RHP 可以获得  $ZrC$  细晶组织(<0.5  $\mu m$ ) (图 1(c))<sup>[31,57]</sup>。SPS 由于升温迅速, 保温时间短, 晶粒尺寸较小(图 1(d))<sup>[34]</sup>。原料粉体中含有  $ZrC_x$  或者与  $ZrC$  形成有限固溶体的碳化物(VC 等)时, 晶粒会因为扩散加快容易粗化, 甚至在 1800~2000℃ 出现异常长大( $d=50\sim100\mu m$ )<sup>[58,26]</sup>, 造成晶内气孔等缺陷(图 1(e))。 $B_4C$ 、 $SiC$  等硬质碳化物助剂颗粒分布在  $ZrC$  晶界上, 能阻碍晶粒长大<sup>[10,14]</sup>。

$ZrC$  晶粒长大时无择优取向, 一般呈等轴状。制备过程中形成较多对  $ZrC$  润湿良好的液相(如  $Mo$ )时,  $ZrC$  晶粒球化(图 1(f))<sup>[59]</sup>。 $ZrB_2$  生长时具有择优取向, 据此, 在  $ZrC-ZrB_2$ 、 $ZrC-ZrB_2-SiC$  体系中可

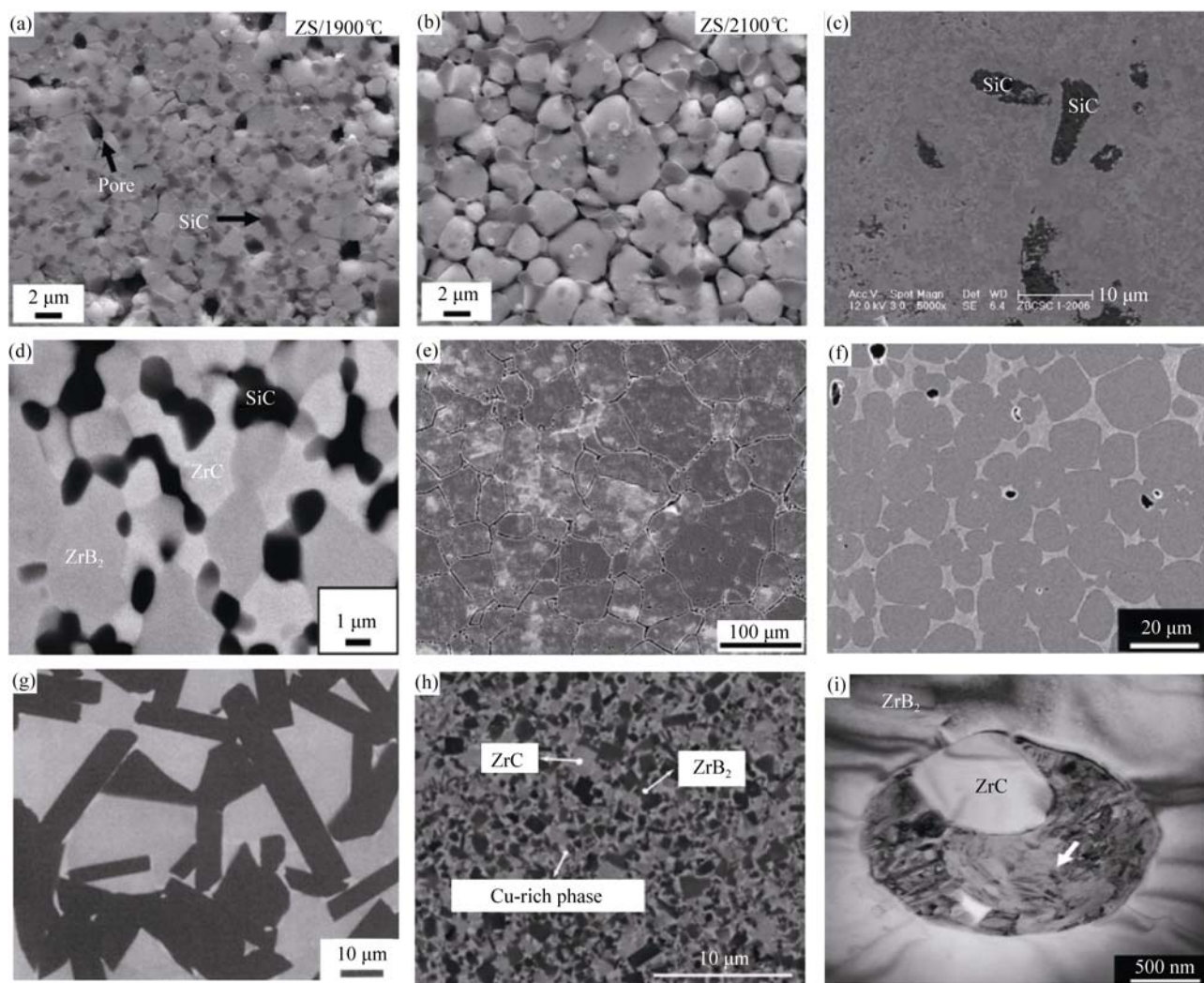


图 1 不同制备方法得到的 ZrC 金属陶瓷和复相陶瓷的形貌

Fig. 1 Morphologies of ZrC cements and composite ceramics prepared by different methods

(a) PLS-ZrC-SiC at 1900°C using high-energy ball milling to enhance sinterability<sup>[21]</sup>; (b) PLS-ZrC-SiC at 2100°C; (c) RHP-ZrC-ZrB<sub>2</sub>-SiC fine grains<sup>[31]</sup>; (d) SPS derived ZrC-ZrB<sub>2</sub> fine grains<sup>[34]</sup>; (e) Excessive grain growth in HP-ZrC<sub>x</sub> at 1800-2000°C<sup>[58]</sup>; (f) Spherized ZrC grains in ZrC-Mo<sup>[59]</sup>; (g) Backscattered electron image of Zr melt infiltrated into porous B<sub>4</sub>C, white-remaining Zr gray-ZrC black-ZrB<sub>2</sub><sup>[60]</sup>; (h) Backscattered electron image of Zr<sub>2</sub>Cu melt infiltrated into porous B<sub>4</sub>C<sup>[61]</sup>; (i) Second phase containing La in ZrC-ZrB<sub>2</sub> composite<sup>[29]</sup>

以得到 ZrB<sub>2</sub> 板状晶自增韧结构。有研究表明: 高温有利于 ZrB<sub>2</sub> 板状晶发育, 1600°C 以下获得的 ZrB<sub>2</sub> 板状晶数量有限<sup>[10,32]</sup>。类似的结果在 RMI-ZrC-ZrB<sub>2</sub> 中也有报道, 用纯 Zr(1900°C)浸渗时, 生成了明显的棒状 ZrB<sub>2</sub>(图 1(g))<sup>[60]</sup>; 当改用 Zr<sub>2</sub>Cu(1200°C)浸渗时, 棒状 ZrB<sub>2</sub> 的数量及长径比均下降(图 1(h))<sup>[61]</sup>。

Fe、Ni 等在 ZrC-ZrB<sub>2</sub> 晶间形成含其碳化物的晶间相, La 除了可以存在于晶间和相间外, 还能进入晶粒内部形成第二相粒子(图 1(i))<sup>[29]</sup>; 难熔金属(Nb、W)原子扩散进入 ZrC 晶格形成(Zr, Me)C 固溶体, 界面处的互扩散则强化界面结合, 部分 W 原子在 ZrC 晶粒中析出<sup>[6]</sup>; ZrB<sub>2</sub> 的(0001)晶面和 ZrC 的(110)晶面匹配良好, 二者形成较强的键合<sup>[9]</sup>。

## 2.2 纤维增强 ZrC 复合材料的显微组织

PIP-C<sub>f</sub>/ZrC 的显微组织如图 2(a)所示, 可见基体均匀分布到纤维束内部, 并存在较多的裂纹和孔洞(气孔率达到 34%)。先驱体交联裂解过程中体积收缩, ZrC 基体呈海绵状分布在纤维束间, 且有明显裂纹。ZrC 基体呈海绵状, 先驱体交联裂解时, 溶剂挥发、裂解生成的小分子逸出和基体的收缩会造成微米级小孔。后期浸渍过程中, 先驱体无法完全填补孔洞, 其自身收缩又会形成新的孔洞。由 EDS 结果可知, 纤维表面存在大量 O 和 Zr 元素, 说明中间产物 ZrO<sub>2</sub> 与碳纤维之间存在界面反应和界面扩散, 形成了 Zr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub> 脆性化合物, 这可能使复合材料性能降低<sup>[46,49]</sup>。纤维以及基体中杂质第二相的存在将限制晶粒的长大。例如, 在 1600~1700°C

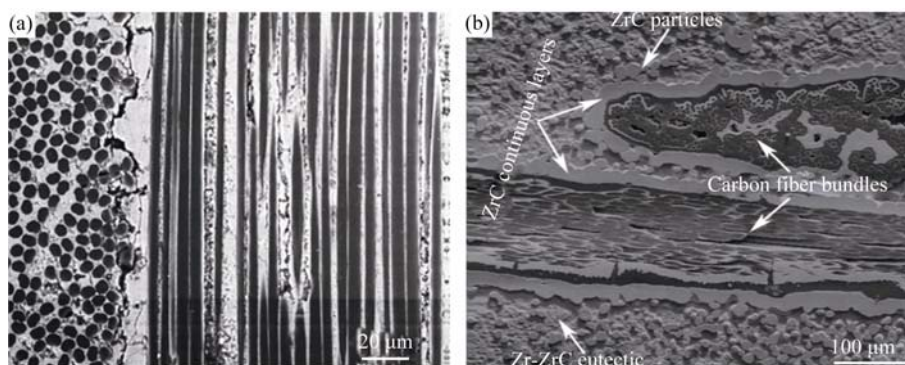


图2 (a) PIP法制备的3D  $C_f/ZrC$  横向/纵向显微组织<sup>[49]</sup>和(b) RMI法制备的  $C_f/ZrC$  复合材料的断面形貌<sup>[66]</sup>

Fig. 2 (a) Horizontal and vertical microstructure of 3D  $C_f/ZrC$  composite prepared by PIP<sup>[49]</sup> and (b) section morphology of  $C_f/ZrC$  composite prepared by RMI<sup>[66]</sup>

热解先驱体得到的  $C_f/SiC-ZrC$  复合材料中,  $ZrC$  和  $SiC$  的晶粒尺寸只有 25~40 nm<sup>[62]</sup>。对得到的材料进行热处理,发现  $SiC$  长成晶须,覆盖在  $ZrC$  晶粒表面<sup>[63]</sup>。

由 RMI 方法制备的  $C_f/ZrC$  复合材料与 PIP- $C_f/ZrC$  存在明显差别。如图 2(b)所示,复合材料致密,仅存在少量裂纹或孔洞<sup>[64-65]</sup>。碳纤维束被致密的  $ZrC$  层包围,纤维束内部只分布少量基体。为了防止材料及制备服役过程中的纤维损伤和退化,碳纤维表面通过 CVD 沉积了  $ZrO_2/HfN$ (400~600 nm) 界面层。基体为  $ZrC$  粒子呈“岛状分布”的  $ZrC/Zr$  共晶组织,  $ZrC$  颗粒内部有纳米相  $\alpha-Zr$ 。由于  $ZrC$  可以形成  $ZrC_x$ ( $x=0.5\sim1.0$ ), 所以与熔渗  $Si$  生成  $SiC$  相比,  $Zr$  在复合材料中的残余量很小<sup>[66]</sup>。 $Zr_2Cu$  熔渗多孔  $C/C$  时,碳纤维束周围没有致密  $ZrC$  层,基体主要是呈八面体或切角八面体状的  $ZrC$  以及少量含  $Cu$  相<sup>[67]</sup>。熔体换成  $Zr-Si_{8.8}$  时,基体是  $ZrC-Zr_2Si$ , 并没有  $SiC$ <sup>[68]</sup>。多元熔体熔渗的情况更加复杂,这可能是熔体各组元的碳化物形成能力以及反应机理的差异造成的<sup>[69]</sup>。

### 3 性能

#### 3.1 $ZrC$ 金属陶瓷和复相陶瓷的力学性能

表 1 给出了部分  $ZrC$  陶瓷复合材料的组织和力学性能。由表 1 可以看出,致密度对复合材料抗弯强度的影响尤为明显。致密度 99.6%的 RHP- $ZrB_2-ZrC-SiC$  复合材料,抗弯强度是致密度 88.4%材料的 2.5 倍<sup>[30]</sup>。在致密度相近的条件下,材料的强度服从 Hall-Petch 公式,具有较小晶粒尺寸的材料将获得较大的抗弯强度。 $ZrC-40vol\% Mo$  中,  $ZrC$  晶粒尺寸从 ~20  $\mu m$  减小一个数量级,材料的抗弯强度提高 70 MPa<sup>[24-25]</sup>。类似的规律在  $ZrC-ZrB_2-Zr$  体系中

更加明显<sup>[32,39]</sup>。

HP- $ZrC$  的断裂韧性一般在 2.0~3.0  $MPa\cdot m^{1/2}$ <sup>[58]</sup>, 低韧性会极大限制  $ZrC$  复合材料的应用。 $Mo$ 、 $Nb$  等难熔金属在  $ZrC$  晶间形成金属韧带,可以提高韧性。HIP- $ZrC-Mo$  的断裂韧性随  $Mo$  含量增加,由 2.7  $MPa\cdot m^{1/2}$  (20vol% $Mo$ ) 线性增大到 6.6  $MPa\cdot m^{1/2}$  (40vol% $Mo$ )<sup>[24]</sup>。采用电弧熔炼方法制备的  $Mo-40mol\%ZrC$  的断裂韧性达到了 14.7  $MPa\cdot m^{1/2}$ <sup>[70]</sup>。 $Fe$ 、 $Ni$  等形成的晶间相会使晶界脆化,  $La$  则可以形成晶间和晶内第二相增韧  $ZrC$ <sup>[29]</sup>。复相陶瓷体系中  $ZrC$  含有 40wt% $ZrO_2$  时,断裂韧性可以提高到 5.8  $MPa\cdot m^{1/2}$ , 但是增韧机制是裂纹偏转还是  $ZrO_2$  的相变增韧尚不明确<sup>[22]</sup>, 且  $ZrC$  晶格中固溶  $O$  后,模量、硬度以及高温力学性能大幅降低<sup>[71]</sup>。理论和实践证明,具有棒状或片状晶粒的材料断裂韧性较高。 $Wu$  等<sup>[10]</sup>用 RHP 制备的  $ZrC-ZrB_2-SiC$  复合材料,在含板状  $ZrB_2$  时,断裂韧性从 2.56  $MPa\cdot m^{1/2}$  提高到 5.2  $MPa\cdot m^{1/2}$ 。 $Zhang$  等<sup>[13]</sup>将其进一步提高到 7.28  $MPa\cdot m^{1/2}$ 。当然,增韧机制也包括  $SiC$  微粒使裂纹分叉偏转。 $Zhao$  等<sup>[72]</sup>发现,一种含  $La$ 、 $Zr$ 、 $C$ 、 $B$  的层状晶间相可以使  $ZrC-ZrB_2-SiC$  的断裂韧性提高到 7.9  $MPa\cdot m^{1/2}$ 。目前看来,自增韧是复相陶瓷非常有效的一种初化方式。

#### 3.2 纤维增强 $ZrC$ 复合材料的力学性能和烧蚀性能

纤维增强  $ZrC$  复合材料的力学行为具有非线性和尺寸效应,断裂时有明显的“伪塑性”行为,其强度取决于基体(致密度、物相组成)、纤维骨架和界面层。PIP-3D  $C_f/ZrC$  的抗弯强度仅有 107.6 MPa<sup>[49]</sup>, 多次 PIP 循环有效提高致密度后,材料的强度提高一倍(表 2)。RMI- $C_f/ZrC$  致密度高,室温强度优于同等条件下 PIP 法制备的材料,并且采用纯熔体反应得到材料的强度好于采用复合熔体的材料强度。

表 1 不同制备方法得到的 ZrC 金属陶瓷、复相陶瓷的组织 and 力学性能  
Table 1 Microstructure and mechanical properties of ZrC composites prepared by different methods

Composite	Method	Relative density /%	Grain size/ $\mu\text{m}$	Flexure strength/MPa	Fracture toughness /( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	Reference
ZrB <sub>2</sub> -ZrC-SiC	RHP	88.4	—	204 ± 5	3.78 ± 0.30	[30]
ZrB <sub>2</sub> -ZrC-SiC	RHP	99.6	—	526 ± 9	6.70 ± 0.20	[30]
ZrC-Mo	PLS	97.8	~20.0	406	—	[25]
ZrC-Mo	HIP	98.7	2.2–5.5	480	6.60	[24]
ZrC-ZrB <sub>2</sub> -SiC	RHP	97.3	<2.0	747±101	5.2±0.4	[10]
ZrC-ZrB <sub>2</sub> -SiC	HP	98.2	<5.0	681±67	5.65±0.16	[13]
ZrC-ZrB <sub>2</sub> -SiC	RHP	99.0	>5.0	652±21	7.28±0.32	[13]
ZrC-MoSi <sub>2</sub>	SPS	99.0	3.5	591±48	3.3±0.4	[37]
ZrC-ZrB <sub>2</sub> -Zr	RHP	98.7	7.2	870	10.20	[32]
ZrC-ZrB <sub>2</sub> -Zr	RMI	99.5	15.0	570	11.50	[39]

表 2 部分 PIP、RMI-C<sub>f</sub>/ZrC 的抗弯强度和断裂韧性  
Table 2 Flexure strength and fracture toughness of PIP and RMI derived C<sub>f</sub>/ZrC

Composite	Method	Flexure strength/MPa	Fracture toughness /( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	Reference
3D C <sub>f</sub> /ZrC	PIP(16cycles)	107	7.03	[49]
3D C <sub>f</sub> /ZrC	PIP(20cycles)	253.6	14.54	[46]
Felt C <sub>f</sub> /ZrC	RMI	120.4±2.8	6.9±0.5	[73]
Felt C <sub>f</sub> /ZrC	RMI+1800°C HT	104.7±3.2	8.7±0.7	[73]
3D C <sub>f</sub> /ZrC	RMI	293.0±12.1	9.8±0.9	[53]

Zhu 等<sup>[73]</sup>真空高温热处理消除 RMI-C<sub>f</sub>/ZrC-Cu 中的残余合金, 导致富 Cu 相挥发, 造成气孔而使强度降低。采用 3D 编织的纤维预制体(纤维体积分数  $V_f = (34.4\pm 2.1)\%$ )代替 2.5D 炭毡预制体( $V_f \approx 30\%$ ), 在  $V_f$  相差不大的情况下, 复合材料强度提高近两倍。图 3 为 PIP-C<sub>f</sub>/SiC-ZrC 采用不同界面层材料时的“弯曲强度-位移”曲线<sup>[74]</sup>, 采用 100 nm PyC 或 200 nm PyC-SiC 复合界面能够大大提高材料的强度, 且单一 PyC 界面效果更优。调节界面层的厚度, 可以有效控制界面结合强度。在 RMI-C<sub>f</sub>/ZrC 中, 不同厚度的 SiC 界面层对材料力学性能影响较大。当 SiC 层厚度在 0.05~0.5  $\mu\text{m}$  之间时; 复合材料的强度和没有界面层时相当, 当 SiC 层厚度超过 0.7  $\mu\text{m}$  时, 复合材料强度下降明显<sup>[75]</sup>。

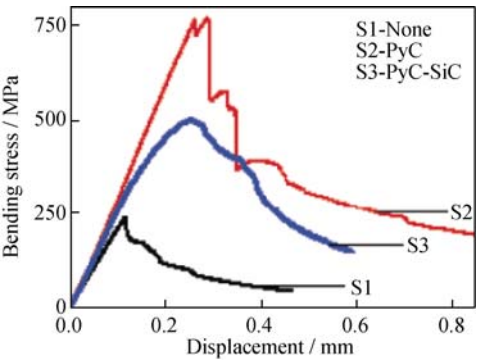


图 3 采用不同界面层材料时 C<sub>f</sub>/SiC-ZrC 的“弯曲强度-位移”曲线<sup>[74]</sup>  
Fig. 3 Bending stress/displacement curves for composites with different interphases<sup>[74]</sup>

纤维增强 ZrC 复合材料除具有良好的抗热震性, 还具有优异的抗烧蚀性<sup>[76]</sup>。材料优异的抗烧蚀性得益于烧蚀产物 ZrO<sub>2</sub> 较高的粘度、极低的蒸气压和氧扩散率<sup>[77]</sup>。当基体中含有少量易挥发相(如 Cu 及富 Cu 相)时, 这些物质可能起到“发汗冷却”的作用, 减小线烧蚀率<sup>[52]</sup>。纤维增强 ZrC 复合材料抗烧蚀能力的影响因素主要有物相组成(ZrC 含量)、纤维骨架的编织方式和材料的密度。图 4 给出了 PIP-C<sub>f</sub>/ZrC-SiC 的烧蚀率随 ZrC/SiC 含量比例的变化情况, 复合材料中 ZrC 含量越高, 其抗烧蚀能力越强。ZrC 烧蚀过程放出大量 CO/CO<sub>2</sub> 气体, 材料表面生成多孔 ZrO<sub>2</sub>, 这种缺少玻璃相的烧蚀层粘附性差、易剥落<sup>[78-79]</sup>。如何提高烧蚀层对基体的粘附力, 是一项紧迫的任务。表 3 给出了

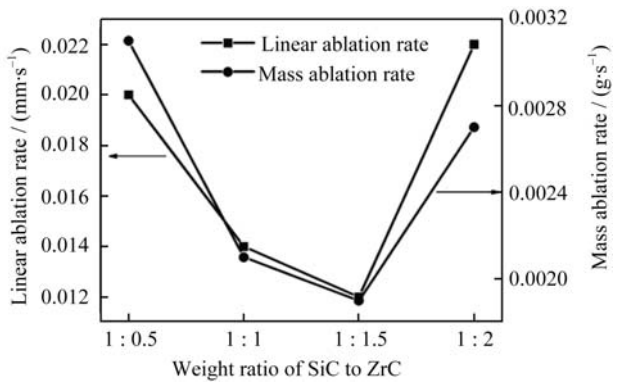


图 4 PIP-C<sub>f</sub>/ZrC-SiC 的烧蚀率随 ZrC/SiC 含量比例的变化<sup>[78]</sup>  
Fig. 4 Ablation rates of PIP-C<sub>f</sub>/ZrC-SiC change with ZrC/SiC ratios<sup>[78]</sup>

表 3 纤维编织方式及密度对 C/C-ZrC-TiC 烧蚀性能的影响<sup>[80]</sup>  
Table 3 Effects of fiber architecture and density on the ablation rates of C/C-ZrC-TiC

Fiber architecture	Density / (g·cm <sup>-3</sup> )	Volume of carbide /%	Linear ablation rate/(m·s <sup>-1</sup> )	Mass ablation rate/(mg·s <sup>-1</sup> )
FWPP	2.50	18.71	1.96	2.28
NIP	2.50	18.70	1.80	2.10
CWNP	2.50	18.68	−2.30	1.67
CWNP	2.38	16.33	−0.25	1.92
CWNP	2.78	24.88	−3.70	1.63

FWPP -fine-weave pierced preform, NIP- needle-integrated preform, CWNP- chopped web needled preform

编织结构及密度对 RMI- C/C-ZrC- TiC 烧蚀性能的影响。在密度相同时, 具有短切网状针刺毡结构的复合材料的抗烧蚀性能优于细编穿刺毡和针刺整体毡; 当纤维骨架结构相同时, 材料密度越大, 抗烧蚀性能越好。理论分析表明, 烧蚀产物 ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 等熔化后在材料表面铺展的速度及其封闭烧蚀孔洞的时间对材料线烧蚀率和质量烧蚀率起决定作用。不同的编织方式导致封闭时间各不相同, 进而影响烧蚀率<sup>[80]</sup>。

4 总结与展望

通过对国内外 ZrC 陶瓷复合材料研究现状的分析, 可以概括出以下几点:

1) ZrC 金属陶瓷、复相陶瓷以及纤维增强 ZrC 复合材料, 具有高硬轻质、高强韧性、耐烧蚀、抗氧化的优点, 在超硬、航天防热、新能源领域具有广阔的前景。

2) 粉末烧结是 ZrC 金属陶瓷、复相陶瓷主要制备方法, 材料具有致密、强度高的特点。但是烧结温度一般高于 1600℃, 如何降低工艺温度、减小成本并更好地实现原位自生韧化将是烧结方法未来研究的重点。先驱体转化和反应浸渗法是制备纤维增强 ZrC 复合材料的主要方法, 可以实现近净成型。先驱体法在组织均匀性上优势明显, 降低成本、提高转化率是该方法亟待解决的问题; 反应浸渗法能实现低成本快速致密化, 如何控制反应、保护增强体是该方法通向商业化道路上需要克服的两个难题。

3) 粉末烧结已经能够实现 ZrC 金属陶瓷、复相陶瓷致密、细晶、组织均匀的基本目标。先驱体法制备的 C<sub>f</sub>/ZrC 在组织均匀性上优势明显, 但是材料致密度偏低。反应熔渗法则恰恰相反。结合两种方法的优点, 可能获得具有更好组织结构、更低制备成本的 C<sub>f</sub>/ZrC。

4) ZrC 金属陶瓷、复相陶瓷的强度已经很高, 但

是偏低的断裂韧性会极大地限制它们的应用。如何通过材料设计及组织调控, 克服其脆性和低可靠性是未来研究的重要方向。通过纤维骨架、界面相的设计, 可以获得高强高韧、抗烧蚀性能优异的 C<sub>f</sub>/ZrC。如何提高烧蚀层对基体的粘附性, 以期更好的抗烧蚀效果, 有待进一步研究。

参考文献:

[1] JUSTIN J F, JANKOWIAK A. Ultra high temperature ceramics: densification, properties and thermal stability. *The Onera Journal Aerospace Lab*, 2011, **3**: 1–11.

[2] KATOH Y, VASUDEVAMURTHY G, NOZAWA T, *et al.* Properties of zirconium carbide for nuclear fuel applications. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, **441**: 718–742.

[3] PIERRAT B, BALAT-PICHELIN M, SILVESTRONI L, *et al.* High temperature oxidation of ZrC-20% MoSi<sub>2</sub> in air for future solar receivers. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, **95**: 2228–2237.

[4] SANI E, MERCATELLI L, FRANCINI F, *et al.* Ultra-refractory ceramics for high-temperature solar absorbers. *Scripta Materialia*, 2011, **65**: 775–778.

[5] ZHANG S C, HILMAS G E, FAHRENHOLTZ W G. Zirconium carbide-tungsten cermets prepared by in situ reaction sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(6): 1930–1933.

[6] SONG G M, WANG Y J, ZHOU Y. The mechanical and thermo-physical properties of ZrC/W composites at elevated temperature. *Materials Science and Engineering A*, 2002, **334**: 223–232.

[7] LIDMAN W G, HAMJIAN H J. Reactions during sintering of a zirconium carbide-niobium cermet. *Journal of the American Ceramic Society*, 1952, **35**(9): 236–240.

[8] SCHOENMAN L. 4000°F materials for low-thrust rocket engines. *Journal of propulsion and power*, 1995, **11**(6): 1261–1267.

[9] SORRELL C C, STUBICAN V S, BRADT R C. Mechanical properties of ZrC-ZrB<sub>2</sub> and ZrC-TiB<sub>2</sub> directionally solidified eutectics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1986, **69**(4):

- 317–321.
- [10] WU W W, ZHANG G J, KAN Y M, *et al.* Reactive hot pressing of  $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$  composites at  $1600^\circ\text{C}$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91**(8): 2501–2508.
- [11] SILVESTRONI L, SCITI D, KLING J, *et al.* Sintering mechanisms of zirconium and hafnium carbides doped with  $\text{MoSi}_2$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92**(7): 1574–1579.
- [12] SILVESTRONI L, SCITI D, BALAT-PICHELIN M, *et al.* Zirconium carbide doped with tantalum silicide: Microstructure, mechanical properties and high temperature oxidation. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, **143**: 407–415.
- [13] ZHANG X H, QU Q, HAN J C, *et al.* Microstructural features and mechanical properties of  $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$  composites fabricated by hot pressing and reactive hot pressing. *Scripta Materialia*, 2008, **59**: 753–756.
- [14] WU W W, ZHANG G J, KAN Y M, *et al.* Reactive hot pressing of  $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$  ultra high-temperature ceramics at  $1800^\circ\text{C}$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(9): 2967–2969.
- [15] TSUCHIDA T, YAMAMOTO S. MA-SHS and SPS of  $\text{ZrB}_2\text{-ZrC}$  composites. *Solid State Ionics*, 2004, **172**: 215–216.
- [16] YUNG D L, KOLLO L, HUSSAINOVA I, *et al.* Reactive sintering of  $\text{ZrC-TiC}$  composites. *Key Engineering Materials*, 2013, **527**: 20–25.
- [17] SILVESTRONI L, SCITI D. Microstructure and properties of pressureless sintered  $\text{ZrC}$ -based materials. *Journal of Materials Research*, 2008, **23**(7): 1882–1889.
- [18] HAN W B, WANG Z. Fabrication and oxidation behavior of a reaction derived graphite- $\text{ZrC}$  composite for ultrahigh temperature applications. *Materials Letters*, 2009, **63**: 2175–2177.
- [19] 张立同 主编. 纤维增韧碳化硅陶瓷复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2009: 10, 78.
- [20] BARNIER P, BRODHAG C, THEVENOT F. Hot-pressing kinetics of zirconium carbide. *Journal of Materials Science*, 1986, **21**(7): 2547–2552.
- [21] ZHAO L, JIA D, DUAN X, *et al.* Pressureless sintering of  $\text{ZrC}$ -based ceramics by enhancing powder sinterability. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2011, **29**: 516–521.
- [22] MIN-HAGA E, SCOTT W D. Sintering and mechanical properties of  $\text{ZrC-ZrO}_2$  composites. *Journal of Materials Science*, 1988, **23**(8): 2865–2870.
- [23] 胡志毅.  $\text{ZrB}_2\text{-ZrC}$  复合材料的制备及力学性能研究. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2012.
- [24] LANDWEHR S E, HILMAS G E, FAHRENHOLTZ W G, *et al.* Microstructure and mechanical characterization of  $\text{ZrC-Mo}$  cermets produced by hot isostatic pressing. *Materials Science and Engineering A*, 2008, **497**(1/2): 79–86.
- [25] LANDWEHR S E, HILMAS G E, FAHRENHOLTZ W G, *et al.* Thermal properties and thermal shock resistance of liquid phase sintered  $\text{ZrC-Mo}$  cermets. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **115**: 690–695.
- [26] WANG X G, LIU J X, KAN Y M, *et al.* Effect of solid solution formation on densification of hot-pressed  $\text{ZrC}$  ceramics with MC ( $\text{M}=\text{V}$ ,  $\text{Nb}$ , and  $\text{Ta}$ ) additions. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, **32**: 1795–1802.
- [27] WANG X G, ZHANG G J, ZHAO J, *et al.* High-strength  $\text{ZrC}$  ceramics doped with aluminum. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, **97**(11): 3367–3370.
- [28] WANG X G, ZHANG G J, XUE J X, *et al.* Reactive hot pressing of  $\text{ZrC-SiC}$  ceramics at low temperature. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96**(1): 32–36.
- [29] KIM K H, SHIM K B. The effect of lanthanum on the fabrication of  $\text{ZrB}_2\text{-ZrC}$  composites by spark plasma sintering. *Materials Characterization*, 2003, **50**(1): 31–37.
- [30] QU Q, HAN J C, HAN W B, *et al.* In situ synthesis mechanism and characterization of  $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$  ultra high-temperature ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, **110**(2/3): 216–221.
- [31] RANGARAJ L, DIVAKAR C, JAYARAM V. Reactive hot pressing of  $\text{ZrB}_2\text{-ZrC}_x$  ultra-high temperature ceramic composites with the addition of  $\text{SiC}$  particulate. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, **30**(15): 3263–3266.
- [32] GUO S, KAGAWA Y, NISHIMURA T. Tough hybrid ceramic-based material with high strength. *Scripta Materialia*, 2012, **67**: 744–747.
- [33] TOKITA M. Trends in advanced SPS spark plasma sintering systems and technology. *Journal of the Society of Powder Technology Japan*, 1993, **30**(11): 790–804.
- [34] GUO S Q, KAGAWA Y, TNISHIMURA T, *et al.* Mechanical and physical behavior of spark plasma sintered  $\text{ZrC-ZrB}_2\text{-SiC}$  composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28**(6): 1279–1285.
- [35] GOUTIER F, TROLLIARD G, VALETTE S, *et al.* Role of impurities on the spark plasma sintering of  $\text{ZrC}_x\text{-ZrB}_2$  composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28** (3): 671–678.
- [36] GENDRE M, MAITRE A, TROLLIARD G. A study of the densification mechanisms during spark plasma sintering of zirconium (oxy-)carbide powders. *Acta Materialia*, 2010, **58**(7): 2598–2609.
- [37] SCITI D, GUICCIARDI S, NYGREN M. Spark plasma sintering and mechanical behaviour of  $\text{ZrC}$ -based composites. *Scripta Materialia*, 2008, **59**(6): 638–641.
- [38] JOHNSON W B, NAGELBERG A S, BREVA E. Kinetics of formation of a platelet-reinforced ceramic composite prepared by the

- directed reaction of zirconium with boron carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, **74**(9): 2093–2101.
- [39] WOO S K, KIM C H. Fabrication and microstructural evaluation of  $\text{ZrB}_2/\text{ZrC}/\text{Zr}$  composites by liquid infiltration. *Journal of Materials Science*, 1994, **29**(20): 5309–5315.
- [40] DICKERSON M B, SNYDER R L, SANDHAGE K H. Dense near net-shaped, carbide/refractory metal composites at modest temperatures by the displacive compensation of porosity (DCP) method. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, **85**(3): 730–732.
- [41] DICKERSON M B, WURM P J, SCHORR J R, *et al.* Near net-shape, ultra-high melting, recession-resistant  $\text{ZrC}/\text{W}$ -based rocket nozzle liners via the displacive compensation of porosity (DCP) method. *Journal of Materials Science*, 2004, **39**(19): 6005–6015.
- [42] LIPKE D W, ZHANG Y, LIU Y, *et al.* Near net-shape/net-dimension  $\text{ZrC}/\text{W}$ -based composites with complex geometries via rapid prototyping and displacive compensation of porosity. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, **30**(11): 2265–2277.
- [43] ZHAO Y W, WANG Y J, ZHOU Y, *et al.* Ternary phase  $\text{Zr}_x\text{Cu}_y\text{C}_z$  in reactively infiltrated  $\text{ZrC}/\text{W}$  composite. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**(10): 3178–3180.
- [44] SAYIR A. Carbon fiber reinforced hafnium carbide composite. *Journal of Materials Science*, 2004, **39**: 5995–6003.
- [45] LOW I M, SAKKA Y, HU C F. MAX Phases and Ultra-high Temperature Ceramics for Extreme Environments. Hershey: Engineering Science Reference, 2013: 454.
- [46] 赵丹. 耐超高温陶瓷先驱体及其复合材料的制备和性能研究. 长沙: 国防科学技术大学博士学位论文, 2011.
- [47] LI Q, DONG S, WANG Z, *et al.* Microstructures and mechanical properties of 3D 4-directional,  $\text{C}/\text{ZrC}-\text{SiC}$  composites using  $\text{ZrC}$  precursor and polycarbosilane. *Materials Science and Engineering B*, 2013, **178**(18): 1186–1190.
- [48] 王其坤, 胡海峰, 陈朝辉. 先驱体转化法制备 2D  $\text{C}/\text{SiC}-\text{ZrC}$  复合材料中  $\text{ZrC}$  含量对材料结构性能影响研究. *航空材料学报*, 2009, **29**(4): 72–76.
- [49] 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. *Ceramics International*, 2011, **37**(7): 2089–2093.
- [50] Ceramics matrix composites. [http://www.ultramet.com/ceramic\\_matrix\\_composites.html](http://www.ultramet.com/ceramic_matrix_composites.html)[Eb/OL]. 2014-12-02.
- [51] ZHU Y, WANG S, LI W, *et al.* Preparation of carbon fiber reinforced zirconium carbide matrix composites by reactive melt infiltration at relative low temperature. *Scripta Materialia*, 2012, **67**(10): 822–825.
- [52] ZHU Y, WANG S, CHEN H, *et al.* Fabrication of  $\text{C}/\text{ZrC}$  composites by infiltrating  $\text{C}/\text{C}$  preforms with  $\text{Zr}-\text{Cu}$  alloys. *Materials Letters*, 2013, **108**: 204–207.
- [53] ZHU Y, WANG S, CHEN H, *et al.* Fabrication and characterization of 3-D  $\text{C}/\text{ZrC}$  composites by low-temperature liquid metal infiltration. *Composites: Part B*, 2014, **56**: 756–761.
- [54] CHEN S, ZHANG C, ZHANG Y *et al.* Influence of pyrocarbon amount in  $\text{C}/\text{C}$  preform on the microstructure and properties of  $\text{C}/\text{ZrC}$  composites prepared via reactive melt infiltration. *Materials and Design*, 2014, **58**: 570–576.
- [55] JIANG J, WANG S, LI W, *et al.* Preparation of 3D  $\text{C}/\text{ZrC}-\text{SiC}$  composites by joint processes of PIP and RMI. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, **607**(23): 334–340.
- [56] TONG Y, BAI S, YE Y, *et al.* Reactive melt infiltration of a  $\text{ZrB}_2$  modified  $\text{C}/\text{ZrC}$  composite by a eutectic  $\text{Zr}-\text{B}$  alloy. *Materials Letters*, 2015, **138**(1): 208–211.
- [57] RANGARAJ L, SURESHA S, DIVAKAR C, *et al.* Low-temperature processing of  $\text{ZrB}_2-\text{ZrC}$  composites by reactive hot pressing. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2008, **39A**: 1496–1505.
- [58] WANG X G, GUO W M, KAN Y M, *et al.* Densification behavior and properties of hot-pressed  $\text{ZrC}$  ceramics with  $\text{Zr}$  and graphite additives. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **31**: 1103–1111.
- [59] LANDWEHR S E, HILMAS G E, FAHRENHOLTZ W G. Processing of  $\text{ZrC}-\text{Mo}$  cermets for high temperature applications, part II: pressureless sintering and mechanical properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91**(3): 873–878.
- [60] BREVAL E. Microstructure of platelet-reinforced ceramics prepared by the directed reaction of zirconium with boron carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, **75**(8): 2139–2145.
- [61] ZHANG S M, WANG S, ZHU Y L, *et al.* Fabrication of  $\text{ZrB}_2-\text{ZrC}$ -based composites by reactive melt infiltration at relative low temperature. *Scripta Materialia*, 2011, **65**(2): 139–142.
- [62] PADMAVATHI N, KUMARI S, PRASAD V V B, *et al.* Processing of carbon-fiber reinforced ( $\text{SiC}+\text{ZrC}$ ) mini-composites by soft-solution approach and their characterization. *Ceramics International*, 2009, **35**(8): 3447–3454.
- [63] LI H B, ZHANG L T, CHENG L F, *et al.* Fabrication of 2D  $\text{C}/\text{ZrC}-\text{SiC}$  composite and its structural evolution under high-temperature treatment up to  $1800^\circ\text{C}$ . *Ceramics International*, 2009, **35**(7): 2831–2836.
- [64] ZOU L, WALI N, YANG J M, *et al.* Microstructural characterization of a  $\text{C}/\text{ZrC}$  composite manufactured by reactive melt infiltration. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2011, **8**(2): 329–341.
- [65] NATALIE ALICE WALI. Fundamental Study of a Refrac-

- tory-based Carbon Fiber Reinforced Composite made by Reactive Melt Infiltration for Hypersonic Applications. Los Angeles: Doctoral Dissertation of University of California Los Angeles, 2011.
- [66] ZOU L H, WALI N, YANG J M, *et al.* Microstructural development of a C<sub>f</sub>/ZrC composite manufactured by reactive melt infiltration. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, **30**(6): 1527–1535.
- [67] WANG D, WANG Y, RAO J, *et al.* Influence of reactive melt infiltration parameters on microstructure and properties of low temperature derived C<sub>f</sub>/ZrC composites. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, **568**(15): 25–32.
- [68] TONG Y, BAI S, CHEN K. C/C-ZrC composite prepared by chemical vapor infiltration combined with alloyed reactive melt infiltration. *Ceramics International*, 2012, **38**(7): 5723–5730.
- [69] 张 鹏. 反应熔渗法制备 C<sub>f</sub>/(HfC+MC)复合材料机理及其性能研究. 长沙: 国防科学技术大学硕士学位论文, 2011.
- [70] SUZUKI T, NOMURA N, YOSHIMI K, *et al.* 過共晶組織を有する Mo-ZrC in-situ 複合材料の高温強度と室温靱性. [in Japanese] 日本金屬學會誌, 2000, **64**(11): 1082–1088.
- [71] GENDRE M, MAÎTRE A, TROLLIARD G. Synthesis of zirconium oxycarbide (ZrC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) powders: Influence of stoichiometry on densification kinetics during spark plasma sintering and on mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **31**: 2377–2385.
- [72] ZHAO L Y, JIA D C, WANG Y J, *et al.* ZrC-ZrB<sub>2</sub> matrix composites with enhanced toughness prepared by reactive hot pressing. *Scripta Materialia*, 2010, **63**(8): 887–890.
- [73] ZHU Y, WANG S, CHEN H, *et al.* Microstructure and mechanical properties of C<sub>f</sub>/ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration at relatively low temperature. *Ceramics International*, 2013, **39**(8): 9085–9089.
- [74] WANG Z, DONG S, ZHANG X, *et al.* Fabrication and properties of C<sub>f</sub>/SiC-ZrC composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91**(10): 3434–3436.
- [75] CHEN S, ZHANG Y, ZHANG C, *et al.* Effects of SiC interphase by chemical vapor deposition on the properties of C/ZrC composite prepared via precursor infiltration and pyrolysis route. *Materials and Design*, 2013, **46**: 497–502.
- [76] ZHAO D, ZHANG C R, HU H F, *et al.* Ablation behavior and mechanism of 3D C/ZrC composite in oxyacetylene torch environment. *Composites Science and Technology*, 2011, **71**(11): 1392–1396.
- [77] [http://www.ultramet.com/ceramic\\_protective\\_coatings.html#refractory](http://www.ultramet.com/ceramic_protective_coatings.html#refractory).
- [78] FENG B, LI H, ZHANG Y, *et al.* Effect of SiC/ZrC ratio on the mechanical and ablation properties of C/C-SiC-ZrC composites. *Corrosion Science*, 2014, **82**: 27–35.
- [79] PAUL A, JAYASEELAN D D, VENUGOPAL S, *et al.* UHTC composites for hypersonic applications. *American Ceramic Society Bulletin*, 2012, **91**(1): 22B–29B.
- [80] ZENG Y, XIONG X, LI G, *et al.* Effect of fiber architecture and density on the ablation behavior of carbon/carbon composites modified by Zr-Ti-C. *Carbon*, 2013, **63**: 92–100.