

超高温陶瓷复合材料研究进展

张幸红, 王义铭, 程 源, 董 顺, 胡 平

(哈尔滨工业大学 航天学院, 复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150001)

摘 要: 随着高速飞行器朝着更宽空域、更长时间和更高速度的方向发展, 对飞行器的鼻锥、前缘和发动机燃烧室等关键结构的热防护性能提出了更加严苛的要求, 发展在极端环境下使用的高性能热防护材料是当前的研究重点。超高温陶瓷复合材料具有优异的抗氧化烧蚀性能, 是一类极具应用潜力的非烧蚀型热防护材料。然而, 本征脆性问题限制了超高温陶瓷复合材料的工程化应用, 需通过组分结构调控对其进行强韧化。同时, 飞行器有效载荷提升也对超高温陶瓷复合材料提出了轻量化的要求。本文系统概述了超高温陶瓷复合材料近年来取得的主要研究进展, 包括压力烧结、泥浆浸渍、先驱体浸渍裂解、反应熔渗、化学气相渗透/沉积与“固-液”组合工艺等制备方法, 颗粒、晶须、软相物质、短切纤维和连续纤维等强韧化方法及其机制, 抗氧化烧蚀性能与机理, 以及轻量化设计等。讨论了超高温陶瓷复合材料组分、微结构和性能之间的关系, 并指出了超高温陶瓷复合材料目前存在的挑战以及未来的发展趋势。

关 键 词: 超高温陶瓷; 复合材料; 强韧化; 抗氧化烧蚀; 轻量化; 综述

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)06-0571-20

Research Progress on Ultra-high Temperature Ceramic Composites

ZHANG Xinghong, WANG Yiming, CHENG Yuan, DONG Shun, HU Ping

(Center for Composite Materials and Structure, School of Astronautics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: In response to the evolving landscape of high-speed aircraft, characterized by an expansive airspace, prolonged flight durations, and increased velocities, the thermal protection requirements for key structures such as the nose cone, leading edge, and engine combustion chamber have become more exacting. This necessitates a concerted focus on the development of high-performance thermal protection materials capable of withstanding extreme conditions. Ultra-high temperature ceramic composites have emerged as noteworthy candidates, showcasing exceptional oxidation and ablation resistance. Despite their commendable properties, the inherent brittleness of these composites poses a significant obstacle to widespread engineering applications. To address this limitation, there is a growing emphasis on toughening through structural modulation. Simultaneously, the imperative to enhance aircraft payload capacity underscores the demand for lightweight ultra-high temperature ceramic composites. This paper provides a systematic overview of the major research advances made in recent years on ultra-high temperature ceramic

收稿日期: 2023-12-31; 收到修改稿日期: 2024-03-18; 网络出版日期: 2024-03-22

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(52032003); 国家自然科学基金重大项目子课题(52293372); 国家自然科学基金青年基金项目(52102093)

Key Program of the National Natural Science Foundation of China (52032003); Major Program of the National Natural Science Foundation of China (52293372); Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (52102093)

作者简介: 张幸红(1972-), 男, 博士, 教授. E-mail: zhangxh@hit.edu.cn

ZHANG Xinghong (1972-), male, PhD, professor. E-mail: zhangxh@hit.edu.cn

通信作者: 胡 平, 教授. E-mail: huping@hit.edu.cn

HU Ping, professor. E-mail: huping@hit.edu.cn

composites, including preparation methods such as pressure sintering, slurry infiltration, precursor impregnation and pyrolysis, reactive melt infiltration, chemical vapor infiltration/deposition, and “solid-liquid” combination process, toughening methods such as particles, whiskers, soft-phase materials, short-cut fibers, and continuous fibers, as well as oxidation ablation resistant properties and mechanisms, and lightweighting design. The relationship between the components, microstructures and properties of ultra-high temperature ceramic composites is discussed in depth, and the current challenges as well as the future development trends of ultra-high temperature ceramic composites are presented.

Key words: ultra-high temperature ceramic; composite; toughening; oxidation ablation resistance; lightweight; review

随着高速飞行器马赫数不断提高,服役过程中热防护系统面临的热障问题变得尤为突出。飞行器的鼻锥、前缘,和超燃冲压发动机的燃烧室、喷管等热防护结构的表面需要承受高热流与高动压的气动热作用,短时间内表面温度可达 2000 °C 以上,这对热防护材料的热冲击、高温力学及抗氧化性能提出了更加苛刻的要求^[1-4]。为进一步提升飞行器的有效载荷,还需开展热防护材料的轻量化研究。因此,发展具有耐高温、抗氧化烧蚀、强韧化和轻量化的热防护材料是未来的研究重点。C/SiC 复合材料、C/C 复合材料、抗氧化改性的 C/SiC 或 C/C 复合材料,以及超高温陶瓷及其复合材料是当前高速飞行器热防护系统的热门候选材料。C/SiC 复合材料在 1600 °C 以下应用广泛,但难以胜任更高温度的使役环境^[5]。C/C 复合材料主要应用于短时再入环境,难以满足长时间非烧蚀使役需求^[6]。抗氧化改性的 C/SiC 或 C/C 复合材料通过掺杂耐高温抗氧化陶瓷相的方式,在一定程度上提升了基体的抗氧化烧蚀性能,但难以形成结合力强且较致密的抗氧化层,在高温高动压下易造成氧化层失稳,引起严重烧蚀^[7-8]。通过在材料表面结合耐高温抗氧化陶瓷涂层可以有效避免材料与氧的直接接触,但若涂层较薄,长时间抗氧化性能较差,若涂层较厚,与基体材料的热匹配易失衡,这会导致材料严重破坏甚至失效^[9-10]。

超高温陶瓷复合材料是以 Zr、Hf 和 Ta 等过渡金属的碳化物或硼化物等陶瓷相为基体,颗粒和纤维等为增韧相的一类复合材料^[11-13],通常可以在 2000 °C 以上的氧化环境中保持长时间非烧蚀,是最具潜力的超高温热防护材料^[14-15]。为实现超高温陶瓷复合材料的致密化,其制备方法经历了从最初的高温高压烧结,发展到现阶段通过气、液、固多相协同制备的过程。同时,为满足超高温陶瓷复合材料作为热结构材料的使役需求,研究者们从最初

采用的颗粒增韧到现阶段的连续纤维增韧,通过引入多种类的增韧相,不断提高超高温陶瓷复合材料的韧性。

本文系统概述了超高温陶瓷复合材料近年来取得的研究进展,主要包括制备方法、强韧化方法及其机制、抗氧化烧蚀性能与机理和轻量化设计等。介绍了压力烧结、泥浆浸渍、前驱体浸渍裂解、反应熔渗、化学气相渗透/沉积、“固-液”组合工艺和增材制造等超高温陶瓷复合材料的制备方法。论述了颗粒、晶须、软相物质、短切纤维和连续纤维等超高温陶瓷强韧化方法及其机制。从材料体系和结构设计角度出发,阐述了现阶段超高温陶瓷复合材料的抗氧化性能的优化方法和烧蚀机理,总结了超高温陶瓷复合材料的轻量化手段。最后指出了超高温陶瓷复合材料目前存在的挑战以及未来的发展趋势。

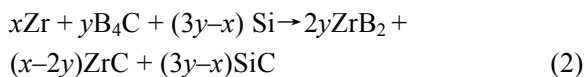
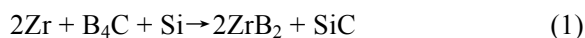
1 制备方法

1.1 压力烧结法

压力烧结是将超高温陶瓷粉体与颗粒和纤维等增韧相填充至模具内,通过压力等条件实现陶瓷烧结的方法统称,其中包括热压烧结(Hot pressing, HP)、放电等离子烧结(Spark plasma sintering, SPS)、反应热压烧结(Reactive hot pressing, RHP)等。以传统的 HP 为例,在热压过程中颗粒之间的接触点挤压力较高,加速了材料的流动和致密化过程。Lin 等^[16-17]采用 $\text{ZrO}_{2\text{f}}$ 连续纤维作为增韧相,在 1850 °C、30 MPa 高温高压下烧结 1 h 制备了 $\text{ZrB}_2\text{-ZrO}_{2\text{f}}$ 复合材料,其致密度达 98.6%,证明了烧结温度是提升 $\text{ZrB}_2\text{-ZrO}_{2\text{f}}$ 复合材料致密度的关键因素。Hu 等^[18]采用 HP 方法,通过引入平均长度 2 mm 的 T-800 级短切碳纤维作为增韧相,在 1450 °C、30 MPa 条件下烧结 2 h 制备了致密度达 95.8%的 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-C}_\text{f}$ 复合

材料。

近年来,随着烧结技术和装备的进步,一系列先进的陶瓷烧结技术相继问世,并在超高温陶瓷复合材料的制备中得到广泛应用,主要包括 SPS、RHP、无压烧结(Pressureless sintering, PLS)、纳米渗透瞬态共晶(Nano-infiltration and transient eutectoid, NITE)、超快高温烧结(Ultrafast high-temperature sintering, UHS)等。SPS 是一种通过在粉末颗粒间直接通入脉冲电流,实现短时间内高温烧结的方法^[19]。SPS 过程中产生的脉冲电流在粉体颗粒间放电,使颗粒接触部位温度迅速升高,从而净化颗粒表面,改善晶界的扩散和材料的传质,并促进致密化。Hu 等^[20]通过 SPS 方法在极短时间内(10 min)便制备了致密度达 92.2%的短切 $C_f/ZrC-SiC$ 复合材料,烧结条件为 1700 °C 和 30 MPa,但对基体内的纤维造成了一定程度的损伤。RHP 指在压力和温度的作用下,通过原位反应一步合成与致密化陶瓷材料的方法。Zhang 等^[21]利用 RHP 技术在氩气气氛、1900 °C、60 min 和 30 MPa 的条件下制备了高强度 ZrB_2-SiC 复合材料,通过调整热压温度和保温时间实现了材料的最大致密化,反应式如式(1)所示。QU 等^[22]通过调整反应系数,利用 RHP 方法制备了 $ZrB_2-ZrC-SiC$ 复合材料,反应式如式(2)所示。



Wu 等^[23]采用陶瓷与复合材料相结合并反应的方法,将含有 $ZrSi_2$ 和酚醛树脂的浆料注入浸渍 C_f 预制体,在 1550 °C、50 MPa 下烧结 5 min,使 $ZrSi_2$ 和树脂碳转化为 ZrC 和 SiC ,并在复合材料的纤维表面原位形成陶瓷层,快速致密化陶瓷基复合材料。PLS 指在烧结过程中不施加压力的烧结方法。由于没有压力辅助,PLS 难以使陶瓷完全致密化,因而在烧结过程中需引入烧结助剂(低熔点金属相或过渡金属硅化物)和除氧剂,以促进超高温陶瓷的致密化^[24-26]。He 等^[27]通过在 2100 °C 和 2 h 条件下对注凝成型后的 ZrB_2-SiC 陶瓷材料进行 PLS,制备得到致密度为 97.8%的 ZrB_2-SiC 陶瓷材料。NITE 由董绍明等^[28]提出,是一种在液相烧结基质的形成过程中采用纳米级陶瓷浆料浸润技术的工艺方法。Dong 等^[28]通过 NITE 技术制备了 NITE- SiC/SiC 复合材料,制备过程中有效保护了 SiC 纤维,避免了工艺损伤,并增强了基体致密性。该工艺制备成本低、几何形状灵活且厚度变化大,在制备高性能 SiC/SiC 复合材料方面具有很好的应用前景。UHS

指通过快速升温手段,在极短时间内(10~30 s)实现陶瓷材料超高温(>2000 °C)烧结的方法。Hu 等^[29-30]在惰性气氛下通过辐射加热制备陶瓷材料,通过快速升温工艺($10^3 \sim 10^4$ °C/s)在 10 s 内完成 $Y_2O_3-ZrO_2$ 陶瓷材料的烧结,最高烧结温度达 3000 °C,材料致密度大于 95%。

HP、SPS、RHP 和 PLS 是超高温陶瓷复合材料致密化的传统方法。其中,HP 均匀性好,可制备大尺寸结构件,但烧结温度较高、时间较长,易损伤 z 向纤维束和破坏三维结构,对纤维原丝也会造成结构损伤,引发陶瓷晶粒长大并产生颗粒镶嵌纤维等问题(图 1),不适用于三维纤维骨架增韧的超高温陶瓷复合材料,适用于颗粒、石墨软相和短切纤维增韧的超高温陶瓷复合材料。SPS 的烧结温度低、制备时间短且可以有效避免晶粒生长,但对烧结设备要求较高,受设备限制无法制备大尺寸构件,而且对陶瓷组分的导电性也有一定要求。RHP 的原材料成本低、烧结温度低,通过控制反应物的化学组成及反应条件,能够按需调控材料组分和结构,并且原位生成物具有良好的化学兼容性,但组分含量受限于反应方程式而较难任意调整。PLS 成本低、可以实现复杂结构的近净成型,由于在烧结过程中不施加压力,烧结温度普遍较高,存在晶粒长大问题,且难以实现完全致密化。

1.2 泥浆浸渍法

泥浆浸渍(Slurry infiltration, SI)指将超高温陶瓷粉末与水性或有机溶液混合形成悬浊液,并通过无压或加压浸渍的方式将超高温陶瓷粉末引入纤

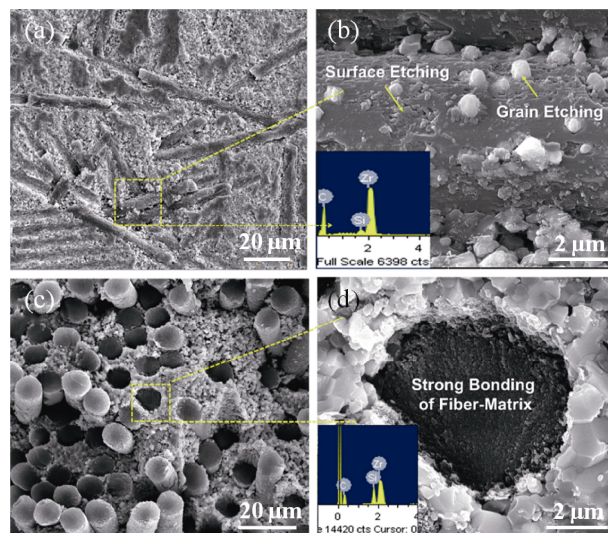


图 1 热压烧结制备的 3D $C_f/ZrC-SiC$ 复合材料微观结构^[31]
Fig. 1 Microstructures of 3D $C_f/ZrC-SiC$ composites prepared by hot pressing sintering^[31]

(a, b) Carbon fiber surface at different magnifications;
(c, d) Carbon fiber-ceramic interface at different magnifications

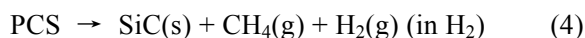
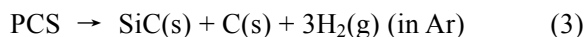
纤维预制体内的方法^[32-33]。它是将超高温陶瓷粉末引入结构简单的 2D 纤维预制体中的常用方法^[34-35]，然而对于 2.5D 或 3D 纤维预制体，受纵横交错的纤维阻碍，超高温陶瓷泥浆很难均匀渗透进纤维预制体内部，通常需采用正压渗透或真空辅助渗透的方式来解决这一问题。Leslie 等^[36]通过压力辅助的方式制备了 HfB₂-SiC_f 材料，增强了颗粒填充效果，在一定程度上解决了浸渍渗透性差的问题。Baker 等^[32]采用浆料注入法直接将陶瓷浆料引入预制体内部，但是浆料注入工艺在纤维预制体边缘部位的填充效果有限。因此，采用真空浸渍和浆料注入相结合的方法可以改善这个问题，从而获得密度更高、基体分布更均匀的复合材料。

浆料浸渍热解(Slurry impregnation and pyrolysis, SIP)衍生自 SI 方法，指浆料浸渍后在高温下对材料进行热解。Tammanna 等^[37]使用针管对针刺碳纤维预制体注射浆料并真空渗透，干燥后在 850 °C 对样品进行 3 h 热解，实现了陶瓷基体在纤维预制体中的均匀分布。SI 制备工艺简单、周期短、成本较低、浆料组分含量可按需调节，简单重复浸渍过程即可使坯体达到中等致密度，但陶瓷粉体易堵塞纤维预制体，浸渍深度有限，同时浆料难以浸入纤维束内，易形成不连续孔洞，因此该方法适用于纤维体积分数较低的薄壁结构纤维预制体。传统的 SI 需结合 HP 方法才能制备复合材料，但该过程又会损伤纤维^[38-40]。

1.3 前驱体浸渍裂解法

前驱体浸渍裂解(Precursor infiltration and pyrolysis, PIP)指将低黏度的前驱体溶液浸渗到纤维织物或多孔复合材料中，然后通过加热实现聚合物的交联和固化，最后在高温下裂解将聚合物转化为陶瓷的方法^[35, 41-44]。在热解过程中前驱体一般会有 20%~80% 的质量损失，同时从有机前驱体到无机陶瓷产物转化的过程中也伴随着显著的密度变化，无机化与陶瓷化过程中材料体积收缩并会产生孔隙。为实现致密化，PIP 过程一般需循环多次。

以 SiC 陶瓷为例，通过增加浸渍次数并循环 PIP 过程，可以逐渐提高基体致密度。聚碳硅烷(PCS)是 SiC 基体最常用的前驱体，为形成 SiC 陶瓷，PCS 的分解反应如下：



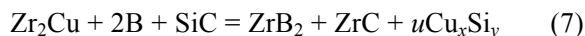
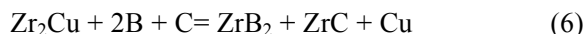
反应(3)和(4)分别达到 89.6% 和 68.9% 的陶瓷产率(质量分数)。PIP 过程重复 6~10 次后，基体致密度可达 80%~90%^[45-46]。Yan 等^[42]通过 PIP 引入 SiC，

制备了三维四向 C_f/HfC-SiC 复合材料。随着 PIP 次数增加，SiC 被有效引入纤维束内，材料的致密度不断提升。近年来，多种前驱体不断被开发，如 ZrC 前驱体 Zr(OC₄H₉)₄ 等、ZrB₂ 前驱体[(C₄H₈O)Zr(acac)₂]_n 等、HfB₂ 前驱体 Hf(BH₄)₄ 以及 ZrC/ZrB₂ 前驱体 Cp₂Zr(CH-CH₂)₂ 等，丰富的前驱体拓宽了 PIP 的使用场景^[47-50]。高熵陶瓷的前驱体分子以其较强的可设计性，成为 PIP 前驱体未来的发展方向之一^[51]。

PIP 具有制备流程简单、前驱体分子可设计性强、制备温度相对较低、可制备复杂形状构件、液相前驱体浸渍过程简单和易浸入纤维束内的优点，但同时存在单次产率低、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问题。PIP 方法广泛用于制备碳纤维增韧超高温陶瓷复合材料，尤其适用于制造大尺寸构件和薄壁结构，并常与其他工艺复合作为最终致密化手段。目前 PIP 方法向着加强组分设计、提高前驱体产率、提高浸渍效率和降低烧结温度的方向发展。

1.4 反应熔渗法

反应熔渗(Reactive melt infiltration, RMI)指将熔融金属或合金渗透到含有 C 或 B 的多孔预制体中，在高温下发生反应，原位生成碳化物或硼化物陶瓷并实现致密化的方法。在 RMI 过程中，易发生纤维/相间腐蚀问题，残留的金属相会高温熔化侵蚀基体，降低复合材料的力学性能和抗烧蚀性能^[52]，可通过在纤维表面制备涂层来缓解相间腐蚀问题^[53]。德国航天中心通过毛细管力使熔融金属渗入多孔预制体，并在渗入过程中发生反应生成陶瓷，反应式如下^[54]：



式(5)描述了硼粉的渗透，式(6)描述了酚醛和硼粉的渗透，式(7)描述了聚碳硅烷和硼粉对预制件的渗透。在 RMI 过程中，纤维/相间降解十分普遍，这对材料的力学性能造成了损失^[52]。Vinci 等^[55]在真空下将含硼粉末(B、B₄C)的纤维预制体浸渍在熔融 Zr₂Cu 中，制备了碳纤维增韧 ZrB₂ 复合材料。由于 RMI 过程中纤维会不可避免地与周围的 Zr₂Cu 熔体发生反应，导致在纤维周围依旧可见粗化的 ZrB₂ 晶粒和残余的 Zr₂Cu 熔体。Ultramet 公司利用 RMI 技术，通过多孔碳/碳骨架与熔融锆之间的反应制备了 C/ZrC 复合材料^[56]。复合材料原位生成的连续 ZrC 层包围了碳纤维束，岛状 ZrC 颗粒分散在

α -Zr-ZrC 共晶相中。在渗透过程中 ZrC 晶粒表现出无优先取向的特性,实现了均匀的渗透,确保了复合材料较好的力学性能^[57]。Ultramet 公司开发的燃烧室(图 2)与喷管等,已完成美国国家航空航天局液体火箭发动机 2400 °C 的测试考核^[58]。

RMI 制备周期短、成本低,制备材料的表面十分致密,因此通常具有较好的耐烧蚀性^[59]。但该方法难以避免熔融金属与碳纤维之间的碳热还原反应对纤维造成损伤,影响材料的力学性能,并存在反应进程不易控制和残留金属降低材料高温性能的问题。与 PIP 方法相比, RMI 工艺效率更高、成本更低,适用于商业化生产。研究 RMI 过程中材料的高温行为和限制未反应合金相以实现反应产物的可控,是 RMI 未来的发展方向。

1.5 化学气相渗透/沉积法

化学气相渗透/沉积(Chemical vapor infiltration/deposition, CVI/CVD)是一种通过气态反应物的解离和/或化学反应实现固相稳定沉积的制备方法。在超高温陶瓷复合材料的制备中,需将反应气体引入多孔纤维预制体以获得纤维增强复合材料的陶瓷基体。通过引入各种反应气体, CVI/CVD 可广泛应用于制备 C、SiC 和其他超高温陶瓷基体或涂层,如 HfC、ZrC 和 ZrB₂^[60]。与其他制造方法相比, CVI/CVD 制备温度相对较低(900~1400 °C)且压力较低,可避免纤维的热损伤^[61]。然而, CVI/CVD 工艺时间较长、对设备要求严格且成本较高^[62-63]。基于 CVI/CVD 的工艺特性,其常作为 RMI 工艺的初始步骤,即提供反应原料为反应做准备,或作为 PIP 工艺的最后一步,即实现表层致密化。

化学液相沉积(CLD)作为传统 CVI/CVD 的衍生方法,是指将材料浸入液态烃中,通过感应加热分解烃类形成碳或热解石墨,与 PIP 结合后可将制备周期缩短至 2 d^[64]。热梯度化学气相渗透(TG-CVI)是指沿预制体径向形成较大的温度梯度,致密部分由于热导率升高,沉积区域逐渐向较低温度区域推

移,并最终实现复合材料致密化的方法^[65]。与传统的等温化学气相渗透(I-CVI)技术相比, TG-CVI 可实现更高的致密度^[66]。热梯度强制流动化学气相渗透(F-CVI)结合了温度梯度和强制流动(压力梯度)的作用,增强了气相前驱体的渗透,提高了产率并减少了孔隙率^[67]。射频辅助加热化学气相渗透(RF-CVI)被伯明翰大学首次开发,通过采用一定频率的射频线圈实现由内而外的加热和沉积过程,可将沉积速率加快约 40 倍^[68]。脉冲流化学气相渗透(P-CVI)是以短压力脉冲的形式将气态前驱体周期性地注入沉积室,并沉积在材料表面,该方法参数易于调节,可实现微观结构的可控制备^[69]。

CVI/CVD 及其衍生方法的沉积温度低,对纤维损伤小,制备的陶瓷相纯度高,工艺重复性好,可用于制备复杂构型基体。通过引入多种反应气体, CVI/CVD 可广泛用于制备 C 和 SiC 等,同时该方法又具有较低的制备温度(900~1400 °C)和低压致密化特点,可以避免纤维的热损伤。但该方法存在周期较长、致密度低、部分前驱体的成本较高和工艺流程耗能高的缺点,并且对 Hf、Zr 和 Ta 等的沉积深度有限,更适用于纤维表面涂层和超高温陶瓷涂层的制备。基于此, CVI 常与 PIP 等其他工艺结合制备纤维增韧超高温陶瓷复合材料。如何提高沉积速率和保证沿深度方向沉积的均匀性是 CVI/CVD 未来的发展方向。

1.6 “固-液”组合工艺

连续纤维增韧超高温陶瓷复合材料的致密化是长久以来的难题, Hu 等^[70]开创性地提出了“固-液”组合工艺的制备方法。“固”指通过振动辅助注浆的方式将固相的超高温陶瓷粉体颗粒直接引入连续纤维增强体中(图 3(a, e)),并在碳纤维预制体内高效均匀引入高含量(体积分数可达 30%以上)超高温陶瓷固态粉体。由于不受纤维预制体尺寸和形状的限制,制备的坯体致密度可达 65%以上,陶瓷组分与含量可按需调控。“液”即“超高压浸渍-低温无压烧结”,指在大于 200 MPa 的压力条件下浸渍液态陶瓷前驱体,并在低温下(1300 °C)进行无压烧结(图 4)^[71]。相比于传统方法 1900 °C 以上、高压的烧结条件,“固-液”组合工艺将条件优化至 1300 °C、无压,有效抑制了碳纤维增韧相的损伤^[71]。

Zhang 等^[72-73]将纳米级 ZrB₂ 粉末引入三维针刺碳纤维编织体中,成功制备了分布高度均匀的三维针刺碳纤维增强 ZrB₂-SiC 复合材料(C_f/ZrB₂-SiC)。通过与真空浸润结合,又成功将 ZrB₂ 陶瓷引入三维连续碳纤维编织体中,实现了碳纤维和陶瓷之间的均匀分布,制备得到三维连续碳纤维增强 ZrB₂-SiC

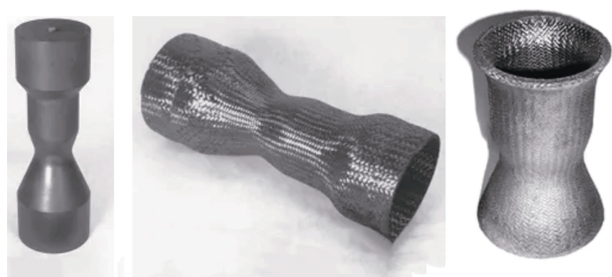
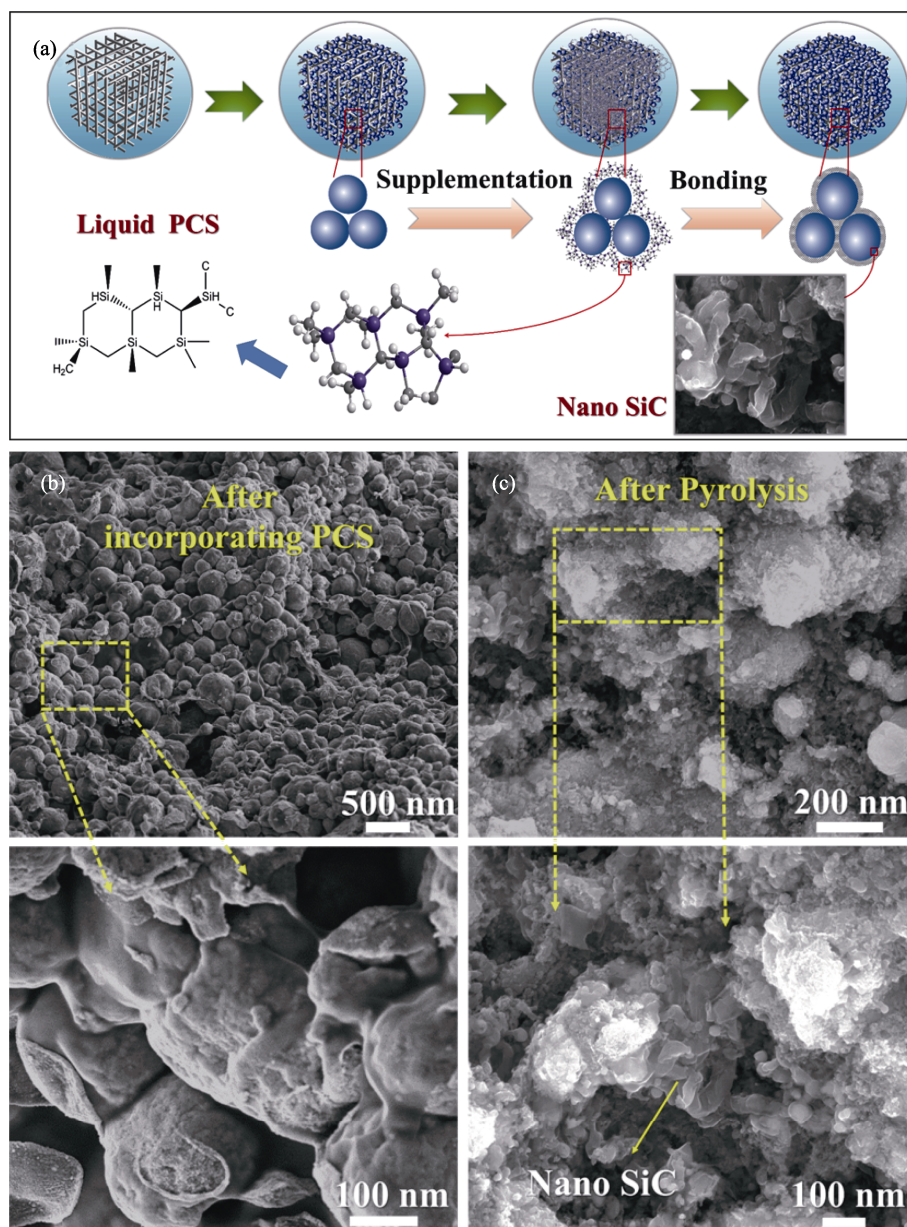


图2 Ultramet 公司采用 RMI 制备的燃烧室^[58]

Fig. 2 Combustion chamber prepared by Ultramet using RMI^[58]

图 4 “固-液”组合工艺致密化机理与微观结构^[71]Fig. 4 Densification mechanism and microstructure of "solid-liquid" combination process^[71]

(a) Mechanism of densification; (b) Microstructure after addition of polycarbosilane (PCS); (c) Microstructure after pyrolysis

2 强韧化方法及其机制

20 世纪 90 年代, 美国 Sharp 计划航天器返回后, 超高温陶瓷热防护材料出现不同程度的破损和裂纹, 证明了超高温陶瓷材料在极端高温环境下具有很大的应用潜力, 但也存在力学缺陷。意大利航空航天研究中心在模拟大气再入条件下测试超高温陶瓷的报告中指出, 在测试中材料常因发生脆性断裂而导致灾难性的破坏^[83]。超高温陶瓷由于其本征脆性, 使役过程中面临极端热载荷, 存在断裂韧性差和抗热震性差的缺陷, 这在一定程度限制了其工程化应

用。围绕这一问题学者们开展了一系列研究, 开发了包括颗粒增韧、软相增韧、短切纤维增韧以及连续纤维增韧在内的多种强韧化方法。

2.1 颗粒增韧

颗粒增韧指在陶瓷基体中引入第二相陶瓷颗粒, 使其均匀分散, 从而提高陶瓷基体的强度和断裂韧性的增韧方法。颗粒增强体按照相对于基体的弹性模量大小, 可以分为两类: 一类是延性颗粒(一般为金属粉末颗粒), 其主要通过第二相粒子在强基质复合体系中的外力作用诱导的塑性变形或晶界滑移引发的蠕变效应, 来缓解应力集中而提升陶瓷材料的韧性; 另一类是刚性陶瓷颗粒, 其通过裂纹桥接

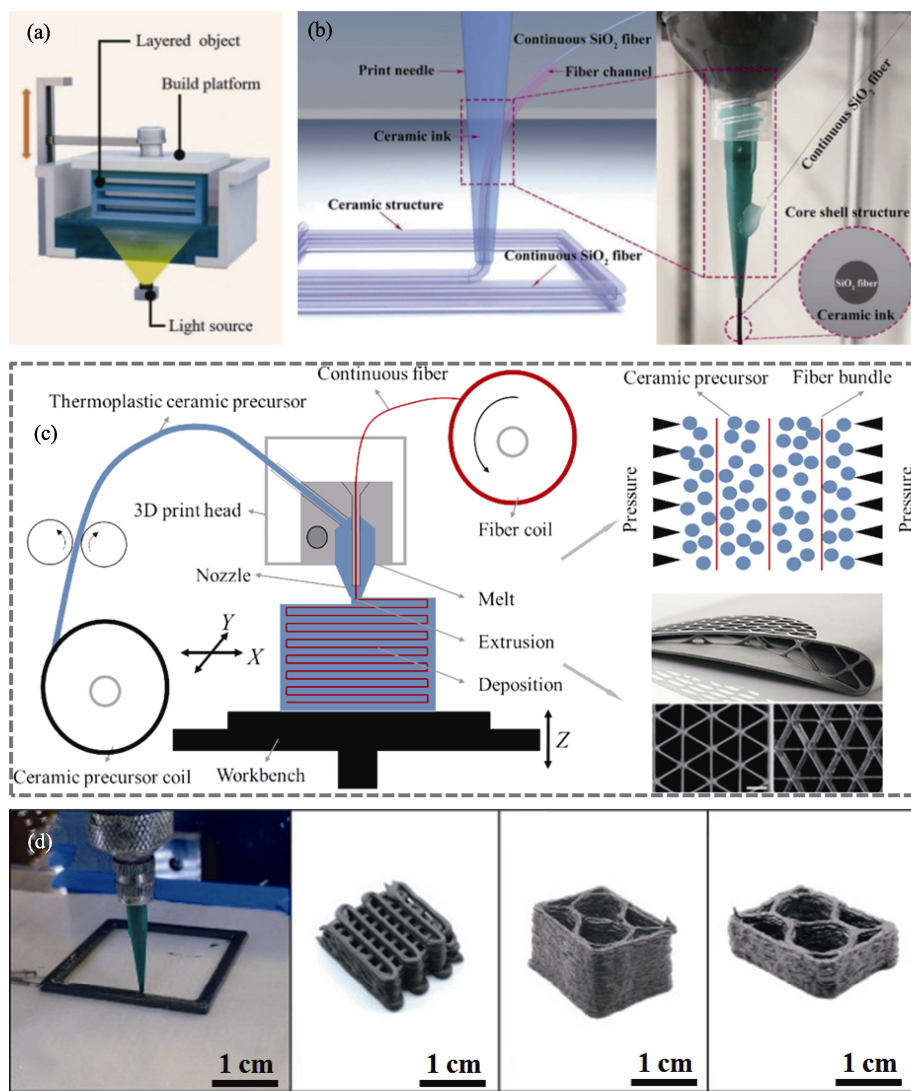


图 5 用于超高温陶瓷复合材料的增材制造技术^[75, 78-80]

Fig. 5 Additive manufacturing technologies for ultra-high temperature ceramic composite materials^[75, 78-80]
 (a) DLP printer^[75]; (b) Schematic of SiO_2 /phosphate ceramic matrix composites fabricated by DIW^[78]; (c) Schematic of C/SiC ceramic matrix composites fabricated by FDM^[80]; (d) Examples of $\text{SiC}_p/\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ composites with ink being printed and pyrolytic structures fabricated^[79]

或者裂纹偏转来增韧,一般选用具有高强、高弹性模量的陶瓷颗粒作为刚性补强颗粒,如 TiC 、 TiB_2 、 B_4C 、 MoSi_2 和 SiC 等^[84]。如在 ZrB_2 陶瓷中添加 SiC 颗粒,可以激活裂纹偏转、裂纹分支和裂纹桥接等增韧机制,从而实现增韧(图 6(a))^[85]。通过调控陶瓷初始粉末粒度和烧结参数来细化晶粒,可以提高材料的弯曲强度^[86],但对提升断裂韧性的效果有限。

颗粒增韧适用于小尺寸简单构型的构件,此时超高温陶瓷的脆性问题和热应力问题体现尚不明显。但在大尺寸构件中,对于材料的韧性和可靠性要求更加严格,此时采取颗粒增韧无法解决构件开裂等问题。

2.2 晶须增韧

晶须增韧指采用特殊工艺将晶须与陶瓷相复合的增韧方法。晶须增韧超高温陶瓷复合材料比颗粒

增韧具有更高的比强度和比模量,其增韧机制包含晶须拔出、裂纹偏转和裂纹桥接等。微裂纹扩展到晶须增韧相时,由于晶须与基体间的弹性模量或热膨胀系数失配而产生沿晶须-基体界面的应力场,这导致微裂纹出现偏转现象,进而达到增韧效果(图 6(b))^[87]。较常见的晶须有碳化硅晶须和氮化硅晶须。研究表明, SiC 晶须(SiC_w)在 ZrB_2 基复合材料中的强韧化效果优于 SiC 颗粒^[88]。

晶须的增韧效果取决于晶须的形状及性能,其中针状、棒状的效果较好,球状的效果较差。相比颗粒增韧对超高温陶瓷的强韧化作用,晶须增韧效果更明显。

2.3 软相增韧

软相增韧是采用刚度低、模量适中的物质相与超高温陶瓷基体均匀复合的增韧方法。在复合材料

断裂过程中,软相物质激发裂纹偏转、裂纹分叉等增韧机制而消耗断裂能,进而提升超高温陶瓷材料的断裂韧性和断裂功^[89]。软相物质主要包括石墨烯、碳纳米管或纳米片、石墨片等^[90-92]。

Cheng 等^[93]通过 SI+SPS 制备了具有大孔石墨烯网络结构的 ZrC-SiC 复合材料(图 6(c))。材料的断裂韧性从 $3.82 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提高到 $4.26 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,但弯曲强度发生了一定程度的下降。Tian 等^[94]的研究表明,在 ZrB_2 -20%(体积分数)SiC 中加入质量分数 2% 的碳纳米管可提高材料的断裂韧性约 15%,碳纳米管拔出机制和裂纹挠曲机制的协同作用提高了 ZrB_2 陶瓷的损伤容限(图 6(e))。Jin 等^[95]也将碳纳米管掺入了 HfB_2 基体,制备的复合材料具有优异的断裂韧性($7.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)。然而,碳纳米管会与超高温陶瓷中的氧化物杂质反应,从而降低材料的力学性能。加入石墨烯纳米片和碳纳米管等物质可以抑制超高温陶瓷晶粒长大并细化晶粒尺寸,同时提升材料的断裂韧性和断裂功,但这些添加剂在超高温陶瓷中的均质化具有一定的挑战^[96]。

石墨也可以添加到陶瓷中实现一定程度的增韧效果。Vafa 等^[90]将石墨加入到 ZrB_2 -SiC 陶瓷中,通过改善烧结工艺使 ZrB_2 晶粒断裂模式呈跨晶型断裂(图 6(d))。

2.4 短切纤维增韧

短切纤维增韧指在复合材料基体中引入短切纤维增韧相,并通过特定的成型制备工艺实现增韧的方法。短切纤维易于制备,并已广泛引入超高温陶瓷中^[20, 97-98]。

Yang 等^[99-100]在 ZrB_2 -SiC 复合材料中添加了体积分数 20% 的短切碳纤维,结果表明,引入短切碳纤维弱化了界面强度,提升了陶瓷材料的断裂韧性(断裂韧性由 $4.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提升至 $6.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)。断裂韧性提升可以归因于纤维脱黏、纤维拔出和纤维桥接(图 6(f))。Cheng 等^[101]发现在短切碳纤维上沉积热解炭(PyC)涂层有助于保持热压后纤维的完整性,将材料的断裂韧性进一步提升至 $7.27 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

将短切碳纤维引入到超高温陶瓷基体中虽能提高陶瓷材料的断裂韧性,但其增韧幅度有限;同时对陶瓷材料弯曲破坏应变($\sim 0.1\%$)和断裂功($300\sim 500 \text{ J/m}^2$)的提升幅度有限,难以从本质上解决陶瓷材料的本征脆性问题。

2.5 连续纤维增韧

连续纤维增韧指在陶瓷基体中引入连续纤维增韧相,从而克服超高温陶瓷的脆性和耐热震性差的

问题。引入的增韧纤维需承受高温度的恶劣环境。碳纤维和 SiC 纤维是目前常用的增韧相,其中碳纤维的成本相对较低且具有较好的超高温性能,是目前超高温陶瓷复合材料最常用的增韧材料。碳纤维作为增韧相的主要编织方式有针刺、机织、编织等,不同编织方式显著影响材料整体的力学性能,尤其是断裂韧性^[102]。引入连续碳纤维可大幅度提升陶瓷材料的弯曲破坏应变($>0.5\%$)和断裂功($>1000 \text{ J/m}^2$),改变陶瓷材料的脆性断裂模式。就碳纤维而言,长/连续碳纤维比短切碳纤维更有利于为纤维拉出长度较长的陶瓷提供稳定连续的骨架,从而极大提高材料韧性^[103-104]。

Zhang 等^[40]采用二维碳纤维,通过刷涂纳米 ZrB_2 制备的 C_f/ZrB_2 -SiC 复合材料表现出优异的力学性能和非脆性断裂行为,断裂功达 1338 J/m^2 ,比 ZrB_2 -SiC 陶瓷高一个数量级。断裂功的增强归因于裂纹挠度、纤维桥接、纤维拔出和裂纹分支等混合增韧机理。

Hu 等^[71]采用三维碳纤维编织体,通过“固-液”组合工艺引入 ZrC 粉体并采用低温无压烧结,制备了 $3\text{D C}_f/\text{ZrC}$ -SiC 复合材料(图 6(g)),材料的韧性得到大幅提高,弯曲强度和断裂韧性分别达 $(286\pm 25) \text{ MPa}$ 和 $(11.12\pm 1.25) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。文献[40, 104]又将纳米级陶瓷粉体均匀引入细分纤维束的束内空间,成功制备了 C_f/ZrB_2 -SiC 陶瓷,复合材料具有非脆性断裂行为和优异的力学性能,断裂功达 1338 J/m^2 ,比 ZrB_2 -SiC 陶瓷高一个数量级。同时采用机械振动辅助注浆/真空浸渍/前驱体浸渍裂解(VSI+VI+PIP)组合工艺制备了三维 C_f/ZrB_2 -SiC 复合材料,材料室温弯曲强度为 $(385\pm 74) \text{ MPa}$,断裂韧性为 $(15.01\pm 2.33) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,最大破坏应变为 1.61%,断裂功为 3723 J/m^2 ,材料在 1400°C 下的弯曲强度仍可达 $(420\pm 28) \text{ MPa}$ 。Yan 等^[42]采用三维四向碳纤维增韧相和新型 HfC 前驱体,通过 PIP 工艺制备了三维四向 C_f/HfC -SiC 复合材料,材料弯曲强度达 $(386\pm 50) \text{ MPa}$,断裂韧性达 $(15.9\pm 0.1) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。通过增强纤维的纤维拔出、裂纹偏转和相间脱黏等增韧机制提高了材料的断裂韧性。

在连续纤维增韧中,纤维与基体间的界面层在一定程度上决定了超高温陶瓷复合材料的力学性能和抗氧化烧蚀性能^[105],是学者们考核与研究的重点。在引入陶瓷基体之前,界面层一般通过 CVI/CVD 等工艺沉积在纤维表面。陶瓷基体与纤维增韧相间的界面层可以阻止陶瓷中的氧化物杂质对纤维的侵蚀,避免纤维损伤^[106];同时可以避免纤维与基体之间形成强化学键导致的纤维脱黏困难和复合材料的

韧性降低^[107]。

在超高温陶瓷复合材料中,具有层状结构的 PyC 和 PyC/SiC 是使用范围最广的界面层相。PyC 对复合材料的损伤耐受性起到至关重要的作用^[108]。最近,多层 BN/SiC 逐渐被开发并制备,通过形成硼硅玻璃来密封材料中的裂缝,阻止氧在氧化环境中向内扩散,从而提高复合材料的抗氧化性。但 BN 的氧化产物 B_2O_3 在温度高于 1100 °C 时会剧烈挥发,导致材料的抗氧化性下降,需引入 Si 进行改性,形成掺 Si 的 BN 相间层^[109]。多层相比单层相具有更好的缓释和保护效果,可以更好地改善复合材料的性能。以 $C_f/SiBCN$ 复合材料中的 PyC 和 PyC/SiC 多层相为例,当温度高于 1600 °C 时,PyC 界面与 SiBCN 基体发生反应,形成的环状缺陷严重降低了材料的力学性能。对于具有 $(PyC/SiC)_3$ 多层相的 $C_f/SiBCN$ 复合材料,PyC 界面与 SiBCN 基体之间的反应可以被有效延缓,完整的相间结构保证了复合材料的优异性能^[110]。

关于 PyC 涂层的制备,糖-碳转化法是近年来的创新型方法。Fang 等^[111]将葡萄糖在 $FeCl_3$ 的辅助下迅速转化为 5-羟甲基糠醛,然后转化为碳质结构形成水热碳涂层(图 7(a))。通过改变葡萄糖的浓度可以有效调控水热涂层的厚度,以满足各种应用的要求(图 7(b~g))。糖-碳转化法具有绿色环保、成本低和效率高的优点,避免了传统 CVD 过程中的纤维损伤问题,为碳纤维增韧复合材料的界面强度提供了保障。

连续纤维增韧是克服超高温陶瓷材料本征脆性,提升超高温陶瓷复合材料韧性的最佳方法。通过裂纹偏转、纤维桥接和纤维拔出等方式大幅提升材料韧性。其中连续碳纤维增韧的效果最佳,应用范围最广。然而,连续纤维增韧超高温陶瓷复合材料难以实现完全致密化,需结合其他多种方法制备。

2.6 其他增韧方式

结构设计增韧: (1)螺旋仿生(Bouligand)结构启发于海洋口足类生物,该结构将柔软的几丁质纤维和坚硬的矿化物以一种特殊的排列方式相结合,可使材料变得既有强度又有韧性^[112]。An 等^[113-114]通过前驱体浸渍、涂层、螺旋组装和热压烧结相结合的方式制备了 Bouligand 结构仿生增韧的 C_f/ZrB_2-SiC 陶瓷复合材料。(2)纤维独石(Fibrous monolith, FM)结构是传统纤维增强复合材料的替代品,基于竹木仿生结构的 FM 结构可以大幅提高 ZrB_2 陶瓷材料的断裂性能,适用于纯拉伸模式载荷的应用场景(图 6(h))^[115]。(3)层状结构。Hu 等^[116]通过热压法制备了层状 ZrB_2-SiC 陶瓷,层状结构改善了陶瓷的力学性能,将 ZrB_2-SiC 陶瓷的抗弯强度和断裂韧性分别提升至 (960 ± 84) MPa 和 (8.8 ± 0.3) MPa·m^{1/2}。力学性能改善归因于相邻层之间热弹性不匹配产生的残余应力。

高熵增韧: 高熵的陶瓷形态也为氧化物陶瓷增韧提供了新思路。Han 等^[117]发现,构型熵增益可以补偿氧化物陶瓷中刚性离子/共价键引发的位错应变能,基于裂纹与超致密位错周围的大应变场之间的多重相互作用,材料的断裂韧性可大幅提高约 70%。

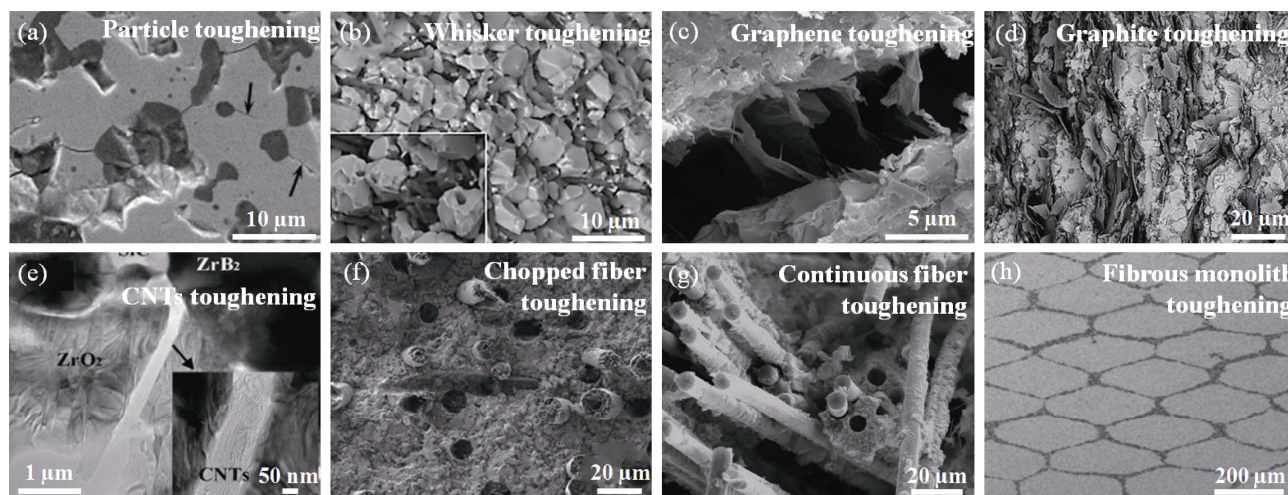
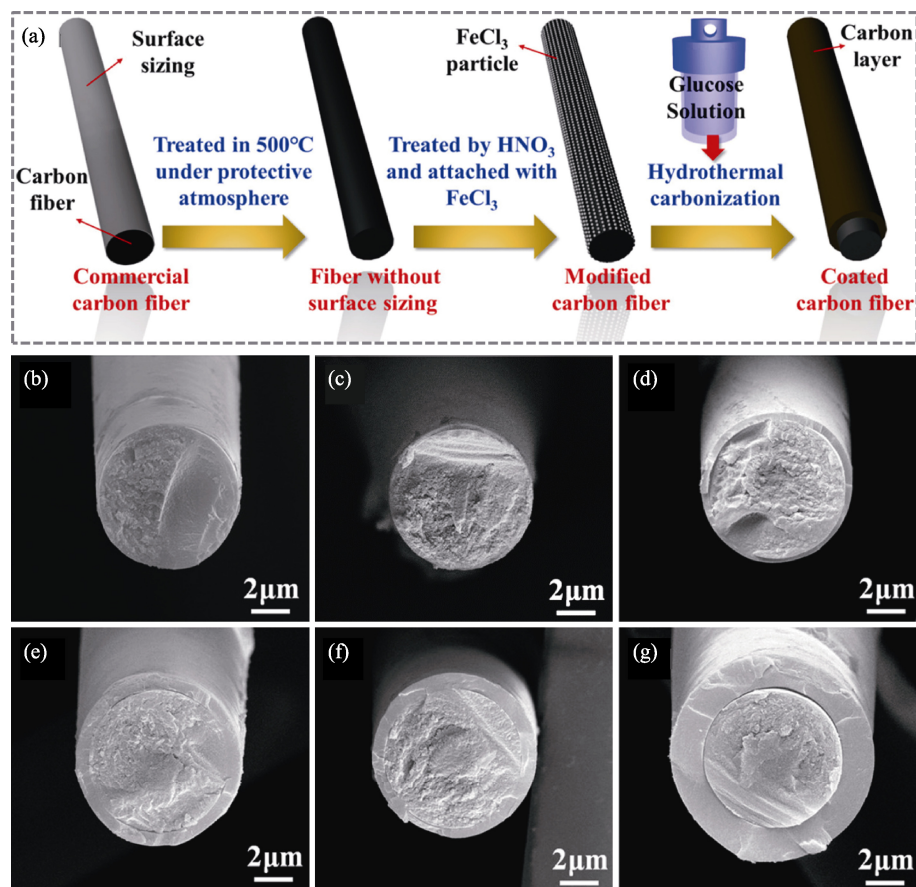


图 6 超高温陶瓷复合材料强韧化机制^[71, 85, 87, 90, 93-94, 100, 115]

Fig. 6 Mechanisms for toughening ultra-high temperature ceramic composites^[71, 85, 87, 90, 93-94, 100, 115]
(a) Particle toughening^[85]; (b) Whisker toughening^[87]; (c) Graphene toughening^[93]; (d) Graphite flakes toughening^[90]; (e) Carbon nanotube toughening^[94]; (f) Short cut fiber toughening^[100]; (g) Continuous fiber toughening^[71]; (h) Fibrous monolith structure toughening^[115]

图 7 糖-碳转化工艺过程与结果^[111]Fig. 7 Sugar-carbon conversion process and results^[111]

(a) Process; (b-g) Hydrothermal coatings with different thicknesses of (b) 70 nm, (c) 160 nm, (d) 300 nm, (e) 1 μm , (f) 1.3 μm , and (g) 1.8 μm

3 抗氧化烧蚀性能与机理

高速飞行环境下, 高可靠的热防护材料需要具备优异的化学稳定性。然而由于环境极端苛刻, 超高温陶瓷复合材料面临着材料与环境响应机制不清晰和抗氧化烧蚀性能有限等挑战, 这将直接影响高速飞行器结构件的可靠性和气动性能。因此, 超高温陶瓷复合材料的氧化行为和机理及耐烧蚀性能对其实际应用至关重要。通常, 超高温陶瓷复合材料的抗氧化性和耐烧蚀性在很大程度上取决于表面形成的氧化物层的组成和微观结构(图 8(a))^[118]。由于炉温的限制, 氧化试验主要在 2000 $^{\circ}\text{C}$ 以下进行, 然而超高温陶瓷复合材料的服役温度通常高于 2000 $^{\circ}\text{C}$, 在服役过程中超高温陶瓷复合材料还需要承受腐蚀性或氧化性气体的高强度冲刷。因此, 超高温陶瓷复合材料的烧蚀行为和机制成为学者们研究的重点。为了进一步阐明超高温陶瓷复合材料的烧蚀行为和氧化机理, 考核环境需要更加接近真实服役环境, 因而逐渐开发出氧乙炔火焰(图 8(b))^[119]、氧丙烷火焰、等离子体火焰和电弧射

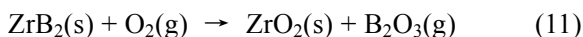
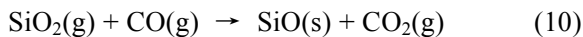
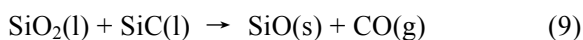
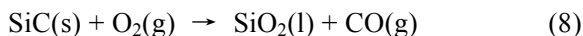
流风洞(图 8(c))^[120]等烧蚀测试条件来模拟超高温陶瓷复合材料的使用环境^[121-123]。

3.1 ZrB₂ 基和 ZrC 基超高温陶瓷复合材料

对于 ZrB₂ 基和 ZrC 基超高温陶瓷, 基体中的氧化物 ZrO₂ 是该材料在极端条件下的关键抗氧化烧蚀成分, 在基体中引入高体积分数的 ZrB₂ 和 ZrC 可以提高服役过程中 ZrO₂ 的含量, 进而改善超高温陶瓷复合材料的抗氧化烧蚀性能。

Monteverde 等^[120]将热压烧结制备的 ZrB₂-SiC 复合材料在模拟高超音速再入大气层条件的等离子风洞中进行了模拟测试, 测试热环境为 10 MJ/kg 高焓流 N₂/O₂ 混合气体, 烧蚀时间为 540 s。测试后在复合材料的氧化表面可见由气体冲击形成的坑状玻璃体结构, 从剖面图中可以看到, 由于烧蚀程度不同形成了 3 种区域(图 8(d))。Tang 等^[124]分析了 C_f/ZrB₂-SiC 复合材料的氧化行为, 发现在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 下, 玻璃态 B₂O₃ 相通过覆盖下面的复合材料并填充孔隙和微裂纹, 在抗氧化性方面发挥了积极作用。加入 SiC 可以通过形成玻璃态 SiO₂ 相来提高材料在中高温下的耐烧蚀性, 但是, SiC 的体积分数过高也

会降低复合材料在超高温下的抗烧蚀性能^[125]。以 C_f/ZrB_2-SiC 复合材料为例, 高熔点氧化物晶粒 (ZrO_2 晶粒) 通过准液相辅助途径从玻璃态 SiO_2 相中沉淀、粗化并烧结, 反应式如式(8~11)所示。



ZrO_2 的相变导致氧化物层形成裂纹, 并随着烧蚀温度升高, 复合材料的耐烧蚀性降低。Zeng 等^[126]将 TiC 添加到 $C_f/C-SiC-ZrC$ 复合材料中, 将 $C_f/C-SiC-ZrC-TiC$ 的烧蚀性能与 $C_f/C-SiC$ 和 $C_f/C-TiC$ 进行了比较。在 2500 °C 的烧蚀试验中, 形成了高黏度、低挥发性的 $Zr_{1-x}Ti_xC$ 和 SiC 。随着玻璃态 SiO_2 蒸发, 富钛氧化物可以从玻璃态 SiO_2 中沉淀出来, 并以较低的挥发性重建保护层, 以抵御超高温的侵蚀。此外, 沉淀的富锆氧化物可以进一步提高氧化物层的黏度, 以承受烧蚀火焰的冲刷。因此, $C_f/C-SiC-ZrC-TiC$ 复合材料比 $C_f/C-SiC$ 和 $C_f/C-TiC$ 表现出更好的耐烧蚀性。

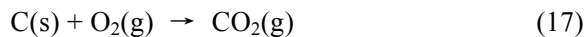
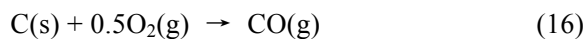
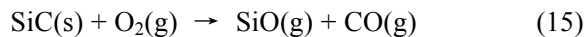
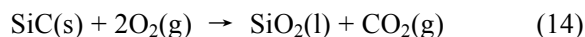
为更好阐明 ZrB_2 基和 ZrC 基超高温陶瓷的抗氧化烧蚀机理, 复合材料表面的热响应行为不容忽视。材料表面的热响应过程受导热系数、体积热容和催化效率等诸多因素影响, 但表面响应温度主要取决于材料成分。对于 ZrB_2 基和 ZrC 基陶瓷, 其抗氧化和烧蚀性是温度的强函数, 在发生被动到主动氧化转变的临界温度下, 氧化和烧蚀速率显著增加。由于 ZrO_2 的形成, ZrB_2 基和 ZrC 基超高温陶瓷在极高的热通量下, 复合材料表面响应温度可能会经历二至三次温度跳跃。第一次温度跳跃是由催化热通量的增加引发, 而第二次和第三次温度跳跃分别由进入内部的热传导的显著变化和对主动氧化的被动反应主导。高温下实验样品表面氧化层的内侧与富 ZrO_2 外层界面会产生裂纹和分层, 接触热阻增大, 向内部的热传导速率急剧下降, 导致其表面响应温度发生跳跃。此外, 形成富含 ZrO_2 的外层在极高温下不再稳定或具有保护性, 在 2400 °C 以上的低压条件下, 复合材料的表面发生活性氧化, 并进一步向表面贡献了大量热量, 导致表面温度再次跃升。 ZrB_2 基和 ZrC 基超高温陶瓷形成的氧化层中存在很大的温度梯度, 因此可以在 2066 °C 下保持完整。当温度小于 2715 °C 时, 材料表面化学性质稳定, 这是由于 ZrO_2 沉积物的熔点(2715 °C)较高, 且蒸气压在不高于 2715 °C 温度下非常低。而当表面温度超过 2715 °C 并存在剪切力时, 所形成的氧化层

机械稳定性将丧失^[127]。

3.2 HfB₂ 基和 HfC 基超高温陶瓷复合材料

HfB₂ 基和 HfC 基超高温陶瓷表现出良好的耐烧蚀性, 其烧蚀机制得到了广泛研究。通常, 超高温陶瓷复合材料的耐烧蚀性能依赖于形成的高熔点氧化物层^[10]。由于 HfO₂ 的熔点比 ZrO_2 略高, HfB₂ 基和 HfC 基超高温陶瓷复合材料通常比 ZrB_2 基和 ZrC 基超高温陶瓷复合材料具有更高的服役温度和耐温性。

在 $C/C-HfB_2-SiC$ 材料体系中, 烧蚀过程中的产物以 HfO₂、 SiO_2 和 B_2O_3 为主。HfO₂ 和 B_2O_3 由 HfB₂ 氧化形成, 其中 HfO₂ 可在材料表面形成致密氧化层, 阻止氧入侵。基体中的 B_2O_3 由于烧蚀温度较高和烧蚀火焰的巨大冲刷而剧烈蒸发, 无法保护复合材料。由于 B_2O_3 的不完全蒸发或持续产生, 一些 B_2O_3 或存在于氧化层中, 或在逃逸途中留下微孔, 反应式如式(12~17)所示^[43]。



在 $C/C-HfC-SiC$ 体系中, 烧结产物以 HfO₂、CO、CO₂ 和 SiO_2 为主。HfB₂ 比 HfC 表现出更好的抗烧蚀性能, 因为氧化产物更易附着在复合材料表面(图 8(a))^[118]。

Hu 等^[128]制备了 C_f/HfB_2-SiC 复合材料, 在氧乙炔焰、2500 °C 下烧蚀 300 s 后, 可见白色氧化层与基材结合良好, 未观察到分层、剥落和裂纹等(图 8(e))。复合材料剖面处为平滑的梯度结构(图 8(f)), 该结构有效缓解了热失配问题, 并避免了分层和裂纹, 同时球形 HfO₂ 将颗粒烧结在一起形成了致密的玻璃膜, 从而减少了表面上的孔隙, 进一步阻止了氧入侵(图 8(g, h))。

3.3 高熵超高温陶瓷复合材料

高熵陶瓷通常指由五种或五种以上陶瓷组元形成的固溶体。基于高熵陶瓷的新概念, 高熵超高温陶瓷复合材料从 2016 年开始逐渐受到关注。Gild 等^[129]研究发现, 高熵二硼化物的抗氧化性优于单个金属二硼化物。

Wang 等^[130]从 Calphad 角度计算并预测了高熵硼化物($Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}$)B₂ 的熔点, 发现其确实与单相的 ZrB_2 和 HfB₂ 比较接近。Backman 等^[131]根据金属二硼化物和碳化物的抗氧化顺序, 并通过在($Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}$)C 陶瓷中添加 SiC, 形成

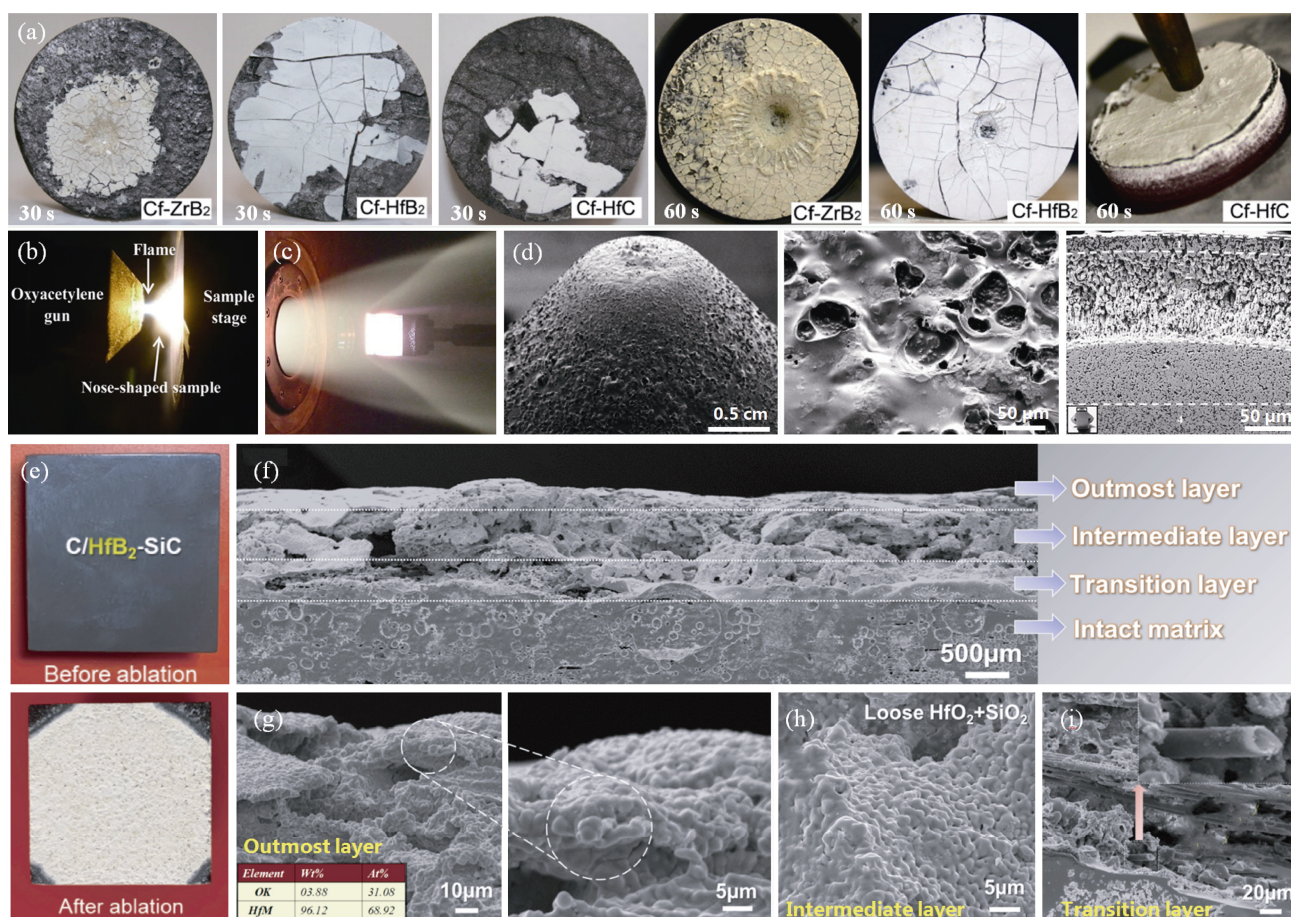


图 8 超高温陶瓷复合材料抗氧化烧蚀宏观表征

Fig. 8 Macro-micro characterization of ultra-high temperature ceramic composites against oxidative ablation

(a) C_f/ultra-high temperature ceramic composites ablated under oxyacetylene flame after 30 and 60 s with diameter of 30 mm^[118]; (b) Oxyacetylene ablation test^[119]; (c) Arc jet plasma wind tunnel in German Aerospace Agency (DLR); (d) Microscopic morphology of ZrB₂-SiC material after plasma wind tunnel ablation^[120]; (e) Macroscopic morphologies of C_f/HfB₂-SiC composites before and after oxyacetylene ablation^[128]; (f-i) Micro-morphologies of C_f/HfB₂-SiC composites after oxyacetylene ablation^[128]

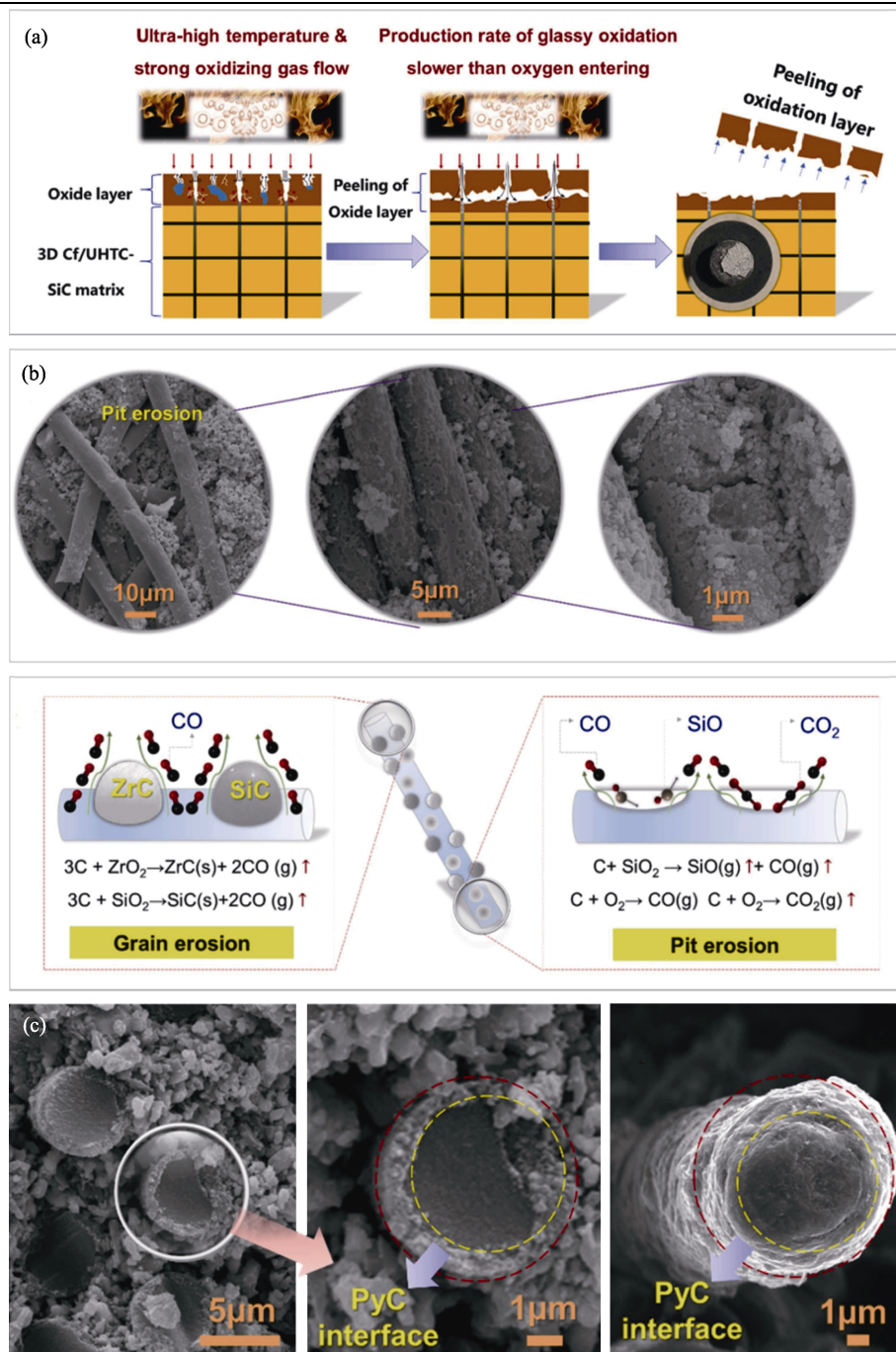
了 Hf(Zr)SiO₄ 和 Hf(Zr)TiO₄ 保护氧化物层, 进一步提高了材料的抗氧化性。Zeng 等^[132]通过 RMI 和填料胶结(PC)工艺, 制备了 Zr_{0.8}Ti_{0.2}C_{0.74}B_{0.26} 陶瓷, 使用温域为 2000~3000 °C, 复合材料表现出较低的线性烧蚀速率和质量烧蚀速率。Cai 等^[133]制备了 C_f/(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C-SiC 高熵超高温陶瓷复合材料, 材料在 5 MW·m⁻² 的热通量密度下具有 2.89 μm·s⁻¹ 的线性衰退率和 2.60 mg·s⁻¹ 的质量衰退率。在动态氧化过程中, 高熵超高温陶瓷中的多组分成分会形成复合氧化层, 例如在等离子喷射的极端温度条件下, Hf₆Ta₂O₁₇ 的复合氧化物可提高 TaC-HfC 固溶体的抗氧化性, 使复合氧化物不与基体材料发生反应, 并最终形成致密的氧化层^[134]。

高熵超高温陶瓷复合材料在氧化研究中面临的主要挑战是了解其在相关环境条件下的氧化动力学机理, 量化复杂氧化物的形成并确定其对氧化机制的影响, 以提高这些材料的高温适用性。现阶段, 需进一步开展动态测试并完善动态氧化机理, 使这些

材料具备再入大气层应用的资格。

3.4 抗氧化烧蚀机理

在超高温陶瓷复合材料烧蚀考核过程中, 材料的超高温陶瓷基体、纤维增韧相和纤维与基体间的界面层都将与高温氧化性气氛作用, 从而导致不同程度的损伤。以 C_f/ZrC-SiC 复合材料为例, 带有 PyC 界面的碳纤维、ZrC 和 SiC 会被氧化, 其产物 SiO₂ 和 ZrO₂ 发生熔化, 随后 SiO₂ 蒸发, 同时 SiO、CO 气体逸出。烧蚀过程中超高温和强氧化气流不断冲击表面, 此时材料因致密化程度有限而形成的微孔将成为氧通道。强氧化气流不断通过小孔进入复合材料内部, 氧化破坏复合材料的纤维结构, 导致氧化层疏松多孔, 最终在气动压力的作用下表面氧化层发生剥落(图 9(a))。对于不含 PyC 界面层的 C_f/ZrC-SiC 复合材料, 在烧蚀考核过程中, 材料表面沿轴向的碳纤维在强氧化气流冲刷下与氧气和基体氧化产物 SiO₂、SiO 和 CO 发生剧烈的氧化反应, 在碳纤维表面形成烧蚀刻痕和凹坑侵蚀

图 9 $C_f/ZrC-SiC$ 复合材料烧蚀机理^[135]Fig. 9 Ablation mechanism of $C_f/ZrC-SiC$ composites^[135]

(a) Oxide ablation mechanism; (b) Carbon fiber ablation mechanism; (c) PyC ablation microscopic morphologies

(图 9(b))。相比之下, 带有 PyC 界面层的 $C_f/ZrC-SiC$ 复合材料, 其碳纤维虽经历了强氧化气流的冲刷, 但氧化和腐蚀程度明显减轻, 这是由于 PyC 界面层的自身氧化消耗了侵入材料内部的氧, 阻止了氧向芯部碳纤维的进一步入侵, 碳纤维的侵蚀和烧蚀在一定程度上得到了抑制(图 9(c))^[135]。

4 轻量化

超高温陶瓷复合材料的抗氧化烧蚀性能和力学

性能优异, 但普遍密度较大。近年来, 高速飞行器的热防护系统主要向可重复、低成本以及极端环境下具有高结构效率的方向发展^[136-137]。在此背景下, 防/隔热一体化复合材料逐渐引起了国内外研究者的重视, 气凝胶和梯度化结构材料等轻量化超高温陶瓷复合材料逐渐被开发出来。

气凝胶作为一种超轻、超绝热固态多孔材料, 因具备低密度、高孔隙率、高比表面积和低热导率等优异性质而受到关注。Guo 等^[138]以超轻碳纤维毡为软增强材料, 以线性酚醛树脂为反应性前驱体,

通过常压干燥制备了无裂纹、大尺寸且可加工的碳气凝胶复合材料,复合材料密度低至 0.16 g/cm^3 。 SiC 气凝胶具有优异的高温化学稳定性和耐热性,优于氧化物和氮化物气凝胶,有望在极端条件下得到应用,尤其是应用在 1300°C 以上的环境中^[139]。Wang 等^[140]通过在真空下将液态聚碳酸酯硅烷(LPCS)浸渍到烧焦的松木中,形成了低密度($\sim 0.72 \text{ g/cm}^3$)和高开孔率(体积分数 $\sim 70\%$)的复合气凝胶,进一步在 1500°C 陶瓷化后,得到 SiC/C 陶瓷气凝胶。近年来,通过使用不同的前驱体材料,逐渐制备了具有超高温耐受性的硼化锆和硼化铪气凝胶^[141]。Cahill 等^[142]制备了前驱体硼-金属氧化物(B-MO_2)复合气凝胶,通过溶胶-凝胶还原得到含 100 nm 以下初级粒子的金属硼化物气凝胶。 HfB_2 和 ZrB_2 气凝胶的相对密度分别为 3% 和 7% ,表面积分别为 10 和 $19 \text{ m}^2/\text{g}$ 。 ZrB_2 气凝胶的导热系数为 $0.18\sim 0.33 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。以 ZrO_2 、 TiO_2 和 HfO_2 为主的过渡金属氧化物气凝胶的熔点低于硼化物,耐温性弱于后者^[143-145]。

结构轻量化指通过对复合材料中的特征结构单元或材料整体进行构设计,以增大材料内部孔隙率,降低材料体积密度。常见的结构轻量化方法有点阵结构、夹层结构和梯度轻量化等。(1)空心球结构:Zhao 等^[146]以碳空心微球为模板,合成了超高温陶瓷(ZrC 、 TiC 和 HfC)空心微球,微球直径 $1 \mu\text{m}$,壁厚 100 nm 。其中微球的密度和 ZrC 的体积分数分别为 3.36 g/cm^3 和 48.42% ,实现了陶瓷粉体的轻量化。(2)点阵结构:Wei 等^[147]提出了一种基于轻质 C/SiC 金字塔格芯夹芯板的新型结构热集成保护系统,面密度降低了 35% ,实现了轻量化。(3)夹层结构:Wei 等^[148]通过热压烧结制备了夹层结构的 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrB}_2\text{-SiC}$ -石墨波纹板,该波纹板的标称密度达 2.0 g/cm^3 ,通过波纹板结构的设计减轻了 59.4% 的重量,实现了轻量化。

梯度化材料,也称功能梯度材料(Functionally graded material, FGM),最早由日本科学家提出,旨在解决传统材料间的性能调控问题^[149],现可被用来实现材料的轻量化。Naik 等^[150]通过 SPS 制备了一种轻质三层 $\text{ZrB}_2\text{-B}_4\text{C}$ 功能梯度复合材料。这种 FGM 没有层间缺陷,各层之间过渡平滑,每一层的组成都是为了在不牺牲材料功能的前提下降低整体密度而设计的。FGM 的密度比单层 ZrB_2 降低近 40% ,比 $\text{ZrB}_2\text{-}30\%\text{B}_4\text{C}$ 降低 24% 。

Hu 等^[128]受树木在土壤中吸收营养的纤维素纤维结构的启发,提出一种基于毛细吸附实现陶瓷在碳织物内部自主可控传输的制备方法,并基于此制

备得到密度仅为 1.0 和 1.4 g/cm^3 的梯度化 $\text{C}_f/\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 和 $\text{C}_f/\text{HfB}_2\text{-SiC}$ 复合材料(图 10)。其中 $\text{C}_f/\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复合材料正面承受 $1300\sim 1400^\circ\text{C}$ 温度 30 min 后,其背面温度低于 120°C ,同时具有优异的隔热性能,实现了真正的防/隔热一体化,降低了超高温陶瓷复合材料的体积密度,为其更广泛的应用提供了可行方案。

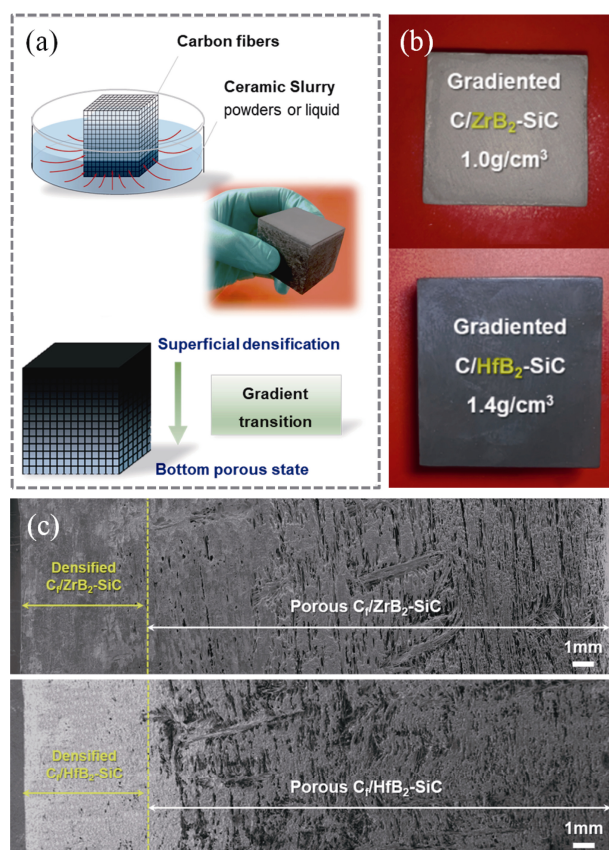


图 10 梯度化 C_f /超高温陶瓷复合材料^[128]

Fig. 10 Gradient C_f /ultra-high temperature ceramic composites^[128]

(a) Long-distance and ultrafast antigravity transport of slurries inside the fibrous framework; (b) Images for gradiented $\text{C/ZrB}_2\text{-SiC}$ and $\text{C/HfB}_2\text{-SiC}$; (c) SEM images of cross-profile for final $\text{C}_f/\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ and $\text{C}_f/\text{HfB}_2\text{-SiC}$ composites

5 结论和展望

随着航空航天技术不断发展,高速飞行器热防护系统更高飞行速度、更极端工作环境、更大载荷和更高结构效率的使用需求,对热防护材料的抗氧化烧蚀性能和力学性能都提出了严峻的挑战。超高温陶瓷复合材料具有优异的高温综合性能,是最具潜力的极端环境热防护材料。然而超高温陶瓷基体的本征脆性问题在一定程度上限制了该材料的工程化应用。在诸多超高温陶瓷复合材料强韧化方法中,

连续碳纤维增韧是实现超高温陶瓷复合材料强韧化的最佳途径。该方法的核心是避免损伤碳纤维增强体和保证引入高含量超高温陶瓷组分,使碳纤维增强体与超高温陶瓷基体形成双连续结构,从而充分发挥超高温陶瓷的抗氧化烧蚀性能和碳纤维的强韧性。采用“固-液”组合工艺,可以在复合材料中均匀引入高含量的抗氧化组元,是实现强韧化与抗氧化协同的高效方法。在满足强韧化与抗氧化协同的基础上,通过材料组分调控和结构设计等方法可以实现超高温陶瓷复合材料的轻量化,这对飞行器有效载荷的提升具有重要作用。

在超高温陶瓷复合材料的进一步发展,仍有相当多的挑战,具体可在以下几个方面加强研究:(1)面向未来高速飞行器热防护系统的复杂结构与多功能使用需求,应开发新型制备方法,如 3D 打印等;(2)针对更极端的高温氧化烧蚀环境,应开发主被动结合的热防护材料与结构设计制备方法,提高材料的耐温极限;(3)为促进超高温陶瓷复合材料的工程化应用,实现材料的高效制备,应开发低成本、短周期的制备技术。

参考文献:

- [1] STOLLERY J L. Hypersonic viscous interaction on curved surfaces. *Journal of Fluid Mechanics*, 1970, **43**(3): 497.
- [2] OPEKA M M, TALMY I G, ZAYKOSKI J. Oxidation-based materials selection for 2000 °C+hypersonic aerosurfaces: theoretical considerations and historical experience. *Journal of Materials Science*, 2004, **39**: 5887.
- [3] SUTTON G P, BIBLARZ O. Rocket propulsion elements. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2016: 540.
- [4] SCHMIDT D L. Ablative polymers in aerospace technology. *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*, 1969, **3**(3): 327.
- [5] SCITI D, ZOLI L, SILVESTRONI L, et al. Design, fabrication and high velocity oxy-fuel torch tests of a C_f-ZrB₂-fiber nozzle to evaluate its potential in rocket motors. *Materials & Design*, 2016, **109**: 709.
- [6] LIFANOV I, YURISHCHEVA A, ASTAPOV A. High-temperature protective coatings on carbon composites. *Russian Engineering Research*, 2019, **39**: 804.
- [7] YOO H I, KIM H S, HONG B G, et al. Hafnium carbide protective layer coatings on carbon/carbon composites deposited with a vacuum plasma spray coating method. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**(7): 1581.
- [8] ABDOLLAHI A, EHSANI N, VALEFI Z. High temperature ablation-oxidation performance of SiC nanowhisker toughened-SiC/ZrB₂-SiC ultra-high temperature multilayer coatings under supersonic flame. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **745**: 798.
- [9] JIN X, FAN X, LU C, et al. Advances in oxidation and ablation resistance of high and ultra-high temperature ceramics modified or coated carbon/carbon composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(1): 1.
- [10] PAUL A, RUBIO V, BINNER J, et al. Evaluation of the high temperature performance of HfB₂ UHTC particulate filled C_f/C composites. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2017, **14**(3): 344.
- [11] FAHRENHOLTZ W G, WUCHINA E J, LEE W E, et al. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environment applications. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2014.
- [12] FAHRENHOLTZ W, HILMAS G. Oxidation of ultra-high temperature transition metal diboride ceramics. *International Materials Reviews*, 2012, **57**(1): 61.
- [13] EAKINS E, JAYASEELAN D D, LEE W E. Toward oxidation-resistant ZrB₂-SiC ultra high temperature ceramics. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2011, **42**: 878.
- [14] OPEKA M M, TALMY I G, WUCHINA E J, et al. Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, **19**(13/14): 2405.
- [15] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, TALMY I G, et al. Refractory diborides of zirconium and hafnium. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(5): 1347.
- [16] LIN J, ZHANG X, HAN W. Comparison of ZrB₂-ZrO_{2f} ceramics prepared by hot pressing and pressureless sintering. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2012, **35**: 102.
- [17] LIN J, ZHANG X, WANG Z, et al. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed ZrB₂-SiC-ZrO_{2f} ceramics with different sintering temperatures. *Materials & Design*, 2012, **34**: 853.
- [18] HU P, GUI K, HONG W, et al. High-performance ZrB₂-SiC-C_f composite prepared by low-temperature hot pressing using nanosized ZrB₂ powder. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37**(6): 2317.
- [19] BELLOSI A, MONTEVERDE F, SCITI D. Fast densification of ultra-high-temperature ceramics by spark plasma sintering. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2006, **3**(1): 32.
- [20] HU P, CHENG Y, WANG P, et al. Rolling compacted fabrication of carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramics with highly oriented architectures and exceptional mechanical feedback. *Ceramics International*, 2018, **44**(12): 14907.
- [21] ZHANG G J, DENG Z Y, KONDO N, et al. Reactive hot pressing of ZrB₂-SiC composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83**(9): 2330.
- [22] QU Q, HAN J, HAN W, et al. In situ synthesis mechanism and characterization of ZrB₂-ZrC-SiC ultra high-temperature ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, **110**(2/3): 216.
- [23] WU H Y, ZOU J, ERIKSSON M, et al. Reactive sintering of 2.5D C_f/ZrC-SiC ceramic matrix composite. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(13): 6189.
- [24] EINARSrud M A, HAGEN E, PETTERSEN G, et al. Pressureless sintering of titanium diboride with nickel, nickel boride and iron additives. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, **80**(12): 3013.
- [25] RODRIGUEZ-SÁNCHEZ J, SÁNCHEZ-GONZÁLEZ E, GUIBERTEAU F, et al. Contact-mechanical properties at intermediate temperatures of ZrB₂ ultra-high-temperature ceramics pressureless sintered with Mo, Ta, or Zr disilicides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35**(11): 3179.
- [26] ZHANG S C, HILMAS G, FAHRENHOLTZ W. Pressureless densification of zirconium diboride with boron carbide additions. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(5): 1544.
- [27] HE R, ZHANG X, HU P, et al. Aqueous gelcasting of ZrB₂-SiC ultra high temperature ceramics. *Ceramics International*, 2012, **38**(7): 5411.
- [28] CHEN X, CHENG G, ZHANG J, et al. Residual stress variation in SiC_f/SiC composite during heat treatment and its effects on mechanical behavior. *Journal of Advanced Ceramics*, 2020, **9**: 567.
- [29] WANG C, PING W, BAI Q, et al. A general method to synthesize

- and sinter bulk ceramics in seconds. *Science*, 2020, **368**: 521.
- [30] WANG R, DONG Q, WANG C, *et al.* High-temperature ultrafast sintering: exploiting a new kinetic region to fabricate porous solid-state electrolyte scaffolds. *Advanced Materials*, 2021, **33**: 2008161.
- [31] 程源. C_f/ZrC-SiC 复合材料的强韧化与抗氧化性能研究. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士论文, 2020.
- [32] BAKER B, RUBIO V, RAMANUJAM P, *et al.* Development of a slurry injection technique for continuous fibre ultra-high temperature ceramic matrix composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(14): 3927.
- [33] SERVADEI F, ZOLI L, GALIZIA P, *et al.* Development of UHTCMCs via water based ZrB₂ powder slurry infiltration and polymer infiltration and pyrolysis. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**(15): 5076.
- [34] LI L, WANG Y, CHENG L, *et al.* Preparation and properties of 2D C/SiC-ZrB₂-TaC composites. *Ceramics International*, 2011, **37**(3): 891.
- [35] UHLMANN F, WILHELMI C, SCHMIDT-WIMMER S, *et al.* Preparation and characterization of ZrB₂ and TaC containing C_f/SiC composites via polymer-infiltration-pyrolysis process. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37**(5): 1955.
- [36] LESLIE C J, BOAKYE E E, KELLER K A, *et al.* Development of continuous SiC fiber reinforced HfB₂-SiC composites for aerospace applications. *Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites V: Ceramic Transactions*, 2013, **240**: 1.
- [37] TAMMANA S M, DUAN M, ZOU J, *et al.* Ablation behaviour of C_f-ZrC-SiC with and without rare earth metal oxide dopants. *Open Ceramics*, 2022, **10**: 100270.
- [38] ZHOU H, NI D, HE P, *et al.* Ablation behavior of C/C-ZrC and C/SiC-ZrC composites fabricated by a joint process of slurry impregnation and chemical vapor infiltration. *Ceramics International*, 2018, **44**(5): 4777.
- [39] ZHU Y, HUANG Z, DONG S, *et al.* Manufacturing 2D carbon-fiber-reinforced SiC matrix composites by slurry infiltration and PIP process. *Ceramics International*, 2008, **34**(5): 1201.
- [40] ZHANG D, HU P, DONG S, *et al.* Microstructures and mechanical properties of C_f/ZrB₂-SiC composite fabricated by nano slurry brushing combined with low-temperature hot pressing. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **789**: 755.
- [41] ZHAO X, WANG Y, DUAN L, *et al.* Improved ablation resistance of C/SiC-ZrB₂ composites via polymer precursor impregnation and pyrolysis. *Ceramics International*, 2017, **43**(15): 12480.
- [42] YAN C, LIU R, ZHA B, *et al.* Fabrication and properties of 3-dimensional 4-directional C_f/HfC-SiC composites by precursor impregnation and pyrolysis process. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **739**: 955.
- [43] ZHANG J P, FU Q G, WANG L. Preparation, ablation behavior and thermal retardant ability of C/C-HfB₂-SiC composites. *Materials & Design*, 2017, **132**: 552.
- [44] JIA Y, YAO X, SUN J, *et al.* Effect of ZrC particle size on the ablation resistance of C/C-ZrC-SiC composites. *Materials & Design*, 2017, **129**: 15.
- [45] WANG Z, DONG S, ZHANG X, *et al.* Fabrication and properties of C_f/SiC-ZrC composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91**(10): 3434.
- [46] NASLAIN R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview. *Composites Science and Technology*, 2004, **64**(2): 155.
- [47] ZHAO D, ZHANG C, HU H, *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.
- [48] YANG Y, JAYARAMAN S, KIM D Y, *et al.* CVD growth kinetics of HfB₂ thin films from the single-source precursor Hf(BH₄)₄. *Chemistry of Materials*, 2006, **18**(21): 5088.
- [49] WANG H, CHEN X, GAO B, *et al.* Synthesis and characterization of a novel precursor-derived ZrC/ZrB₂ ultra-high-temperature ceramic composite. *Applied Organometallic Chemistry*, 2013, **27**(2): 79.
- [50] ZHOU H, YANG J, LE G, *et al.* Effect of ZrC amount and distribution on the thermomechanical properties of C_f/SiC-ZrC composites. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2019, **16**(4): 1321.
- [51] NISAR A, ZHANG C, BOESL B, *et al.* A perspective on challenges and opportunities in developing high entropy-ultra high temperature ceramics. *Ceramics International*, 2020, **46**(16): 25845.
- [52] 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.
- [53] CHEN X, FENG Q, GAO L, *et al.* Interphase degradation of three-dimensional C_f/SiC-ZrC-ZrB₂ composites fabricated via reactive melt infiltration. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100**(10): 4816.
- [54] KÜTEMAYER M, SCHOMER L, HELMREICH T, *et al.* Fabrication of ultra high temperature ceramic matrix composites using a reactive melt infiltration process. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**(15): 3647.
- [55] VINCI A, ZOLI L, GALIZIA P, *et al.* Reactive melt infiltration of carbon fibre reinforced ZrB₂/B composites with Zr₂Cu. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, **137**: 105973.
- [56] Ceramic-matrix-composites[2023-12-31]. <https://ultramet.com/ceramic-matrix-composites/>.
- [57] ZOU L, WALI N, YANG J M, *et al.* Microstructural characterization of a C_f/ZrC composite manufactured by reactive melt infiltration. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2011, **8**(2): 329.
- [58] Liquid-rocket-engines[2023-12-31]. <https://ultramet.com/propulsion-system-components/liquid-rocket-engines/>.
- [59] CHEN B W, NI D W, WANG J X, *et al.* Ablation behavior of C_f/ZrC-SiC-based composites fabricated by an improved reactive melt infiltration. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(15): 4617.
- [60] BINNER J, PORTER M, BAKER B, *et al.* Selection, processing, properties and applications of ultra-high temperature ceramic matrix composites, UHTCMCs—a review. *International Materials Reviews*, 2020, **65**(7): 389.
- [61] RUBIO V, RAMANUJAM P, BINNER J. Ultra-high temperature ceramic composite. *Advances in Applied Ceramics*, 2018, **117**(sup1): s56.
- [62] REN J, FENG E, ZHANG Y, *et al.* Microstructure and anti-ablation performance of HfC-TaC and HfC-ZrC coatings synthesized by CVD on C/C composites. *Ceramics International*, 2020, **46**(8): 10147.
- [63] TONG M, FU Q, ZHOU L, *et al.* Ablation behavior of a novel HfC-SiC gradient coating fabricated by a facile one-step chemical vapor co-deposition. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(13): 4346.
- [64] HU H, ZHANG Y, HE X, *et al.* Rapid densification of C/SiC composites by joint processes of CLVD and PIP. *Materials Letters*, 2011, **65**(19/20): 3137.
- [65] VIGNOLES G L, DUCLOUS R, GAILLARD S. Analytical stability study of the densification front in carbon-or ceramic-matrix composites processing by TG-CVI. *Chemical Engineering Science*, 2007, **62**(22): 6081.
- [66] TANG Z H, QU D N, XIONG J, *et al.* Effects of infiltration conditions on the densification behavior of carbon/carbon composites prepared by a directional-flow thermal gradient CVI process. *Carbon*, 2003, **41**(14): 2703.

- [67] TAGUCHI T, NOZAWA T, IGAWA N, *et al.* Fabrication of advanced SiC fiber/F-CVI SiC matrix composites with SiC/C multi-layer interphase. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, **329**: 572.
- [68] VENKATACHALAM V, BLEM S, GÜLHAN A, *et al.* Thermal qualification of the UHTCMCs produced using RF-CVI technique with VMK facility at DLR. *Journal of Composites Science*, 2022, **6**(1): 24.
- [69] NASLAIN R R, PAILLER R, BOURRAT X, *et al.* Synthesis of highly tailored ceramic matrix composites by pressure-pulsed CVI. *Solid State Ionics*, 2001, **141**: 541.
- [70] CHENG Y, HU P, ZHANG W, *et al.* One-step introduction of ZrC-SiC inside carbon fabric to fabricate high homogeneous and damage-tolerant composite inspired by vibration. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(7): 2251.
- [71] HU P, CHENG Y, ZHANG D, *et al.* From ferroconcrete to C_f/UHTC-SiC: a totally novel densification method and mechanism at 1300 °C without pressure. *Composites Part B: Engineering*, 2019, **174**: 107023.
- [72] HU P, ZHANG D, DONG S, *et al.* A novel vibration-assisted slurry impregnation to fabricate C_f/ZrB₂-SiC composite with enhanced mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(4): 798.
- [73] ZHANG D, HU P, DONG S, *et al.* Oxidation behavior and ablation mechanism of C_f/ZrB₂-SiC composite fabricated by vibration-assisted slurry impregnation combined with low-temperature hot pressing. *Corrosion Science*, 2019, **161**: 108181.
- [74] ZHANG D, FENG J, HU P, *et al.* Enhanced mechanical properties and thermal shock resistance of C_f/ZrB₂-SiC composite via an efficient slurry injection combined with vibration-assisted vacuum infiltration. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**(15): 5059.
- [75] SUN J, YU S, WADE-ZHU J, *et al.* 3D printing of layered ceramic/carbon fiber composite with improved toughness. *Additive Manufacturing*, 2022, **50**: 102543.
- [76] FU H, ZHU W, XU Z, *et al.* Effect of silicon addition on the microstructure, mechanical and thermal properties of C_f/SiC composite prepared via selective laser sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **792**: 1045.
- [77] LV X, YE F, CHENG L, *et al.* 3D printing “wire-on-sphere” hierarchical SiC nanowires/SiC whiskers foam for efficient high-temperature electromagnetic wave absorption. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, **109**: 94.
- [78] ZHAO Z, ZHOU G, YANG Z, *et al.* Direct ink writing of continuous SiO₂ fiber reinforced wave-transparent ceramics. *Journal of Advanced Ceramics*, 2020, **9**: 403.
- [79] KEMP J W, DIAZ A A, MALEK E C, *et al.* Direct ink writing of ZrB₂-SiC chopped fiber ceramic composites. *Additive Manufacturing*, 2021, **44**: 102049.
- [80] MEI H, YAN Y, FENG L, *et al.* First printing of continuous fibers into ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102**(6): 3244.
- [81] HAN J, LIU C, BRADFORD-VIALVA R L, *et al.* Additive manufacturing of advanced ceramics using preceramic polymers. *Materials*, 2023, **16**(13): 4636.
- [82] LIU Y, CHENG Y, MA D, *et al.* Continuous carbon fiber reinforced ZrB₂-SiC composites fabricated by direct ink writing combined with low-temperature hot-pressing. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42**(9): 3699.
- [83] ALFANO D, GARDI R, SCATTEIA L, *et al.* UHTC-based hot structures: characterization, design, and on-ground/in-flight testing. *Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications*, 2014: 416.
- [84] 张东洋. 多维度 C_f/ZrB₂-SiC 复合材料的微结构构筑及性能研究. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士论文, 2020.
- [85] ASL M S, KAKROUDI M G, NOORI S. Hardness and toughness of hot pressed ZrB₂-SiC composites consolidated under relatively low pressure. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **619**: 481.
- [86] KIM S, CHAE J M, LEE S M, *et al.* Change in microstructures and physical properties of ZrB₂-SiC ceramics hot-pressed with a variety of SiC sources. *Ceramics International*, 2014, **40**(2): 3477.
- [87] SILVESTRONI L, SCITI D, MELANDRI C, *et al.* Toughened ZrB₂-based ceramics through SiC whisker or SiC chopped fiber additions. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, **30**(11): 2155.
- [88] SCITI D, PIENI L, DALLE FABBRICHE D, *et al.* Combined effect of SiC chopped fibers and SiC whiskers on the toughening of ZrB₂. *Ceramics International*, 2014, **40**(3): 4819.
- [89] GOLLA B R, MUKHOPADHYAY A, BASU B, *et al.* Review on ultra-high temperature boride ceramics. *Progress in Materials Science*, 2020, **111**: 100651.
- [90] VAFA N P, KAKROUDI M G, ASL M S. Advantages and disadvantages of graphite addition on the characteristics of hot-pressed ZrB₂-SiC composites. *Ceramics International*, 2020, **46**(7): 8561.
- [91] CHENG Y, LYU Y, ZHOU S, *et al.* Non-axially aligned ZrB₂-SiC/ZrB₂-SiC-graphene short fibrous monolithic ceramics with isotropic in-plane properties. *Ceramics International*, 2019, **45**(3): 4113.
- [92] FARAHBAKHSI I, AHMADI Z, ASL M S. Densification, microstructure and mechanical properties of hot pressed ZrB₂-SiC ceramic doped with nano-sized carbon black. *Ceramics International*, 2017, **43**(11): 8411.
- [93] CHENG Y, HU P, ZHOU S, *et al.* Using macroporous graphene networks to toughen ZrC-SiC ceramic. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(11): 3752.
- [94] TIAN W B, KAN Y M, ZHANG G J, *et al.* Effect of carbon nanotubes on the properties of ZrB₂-SiC ceramics. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, **487**(1/2): 568.
- [95] JIN H, MENG S, XIE W, *et al.* HfB₂-CNTs composites with enhanced mechanical properties prepared by spark plasma sintering. *Ceramics International*, 2017, **43**(2): 2170.
- [96] ZHOU P, HU P, ZHANG X, *et al.* R-curve behavior of laminated ZrB₂-SiC ceramic with strong interfaces. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, **52**: 12.
- [97] GUI K, LIU F, WANG G, *et al.* Microstructural evolution and performance of carbon fiber-toughened ZrB₂ ceramics with SiC or ZrSi₂ additive. *Journal of Advanced Ceramics*, 2018, **7**: 343.
- [98] KARIMIRAD S, BALAK Z. Characteristics of spark plasma sintered ZrB₂-SiC-SCFs composites. *Ceramics International*, 2019, **45**(5): 6275.
- [99] YANG F, ZHANG X, HAN J, *et al.* Characterization of hot-pressed short carbon fiber reinforced ZrB₂-SiC ultra-high temperature ceramic composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **472**: 395.
- [100] MOR M, VINCI A, FAILLA S, *et al.* A novel approach for manufacturing of layered, ultra-refractory composites using pliable, short fibre-reinforced ceramic sheets. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, **12**(1): 155.
- [101] CHENG Y, LIU C, HU P, *et al.* Using PyC coated short chopped carbon fiber to tackle the dilemma between toughness and strength of ZrC-SiC. *Ceramics International*, 2019, **45**(1): 503.
- [102] NI D, CHENG Y, ZHANG J, *et al.* Advances in ultra-high temperature ceramics composites and coatings. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11**: 1.
- [103] LI C, LI G, OUYANG H, *et al.* Microstructure and properties of

- C/C-ZrC composites prepared by hydrothermal deposition combined with carbothermal reduction. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **741**: 323.
- [104] GALIZIA P, FAILLA S, ZOLI L, *et al.* Tough salami-inspired C_f/ZrB₂ UHTCMCs produced by electrophoretic deposition. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38(2)**: 403.
- [105] MATVEEVA A Y, LOMOV S V, GORBATIKH L. Debonding at the fiber/matrix interface in carbon nanotube reinforced composites: modelling investigation. *Computational Materials Science*, 2019, **159**: 412.
- [106] LI J, ZHANG Y, FU Y, *et al.* A simple and efficient route to synthesize hafnium carbide nanowires by catalytic pyrolysis of a polymer precursor. *Ceramics International*, 2018, **44(11)**: 13335.
- [107] WANG D, DONG S, ZHOU H, *et al.* Effect of pyrolytic carbon interface on the properties of 3D C/ZrC-SiC composites fabricated by reactive melt infiltration. *Ceramics International*, 2016, **42(8)**: 10272.
- [108] BOITIER G, DARZENS S, CHERMANT J L, *et al.* Microstructural investigation of interfaces in CMCs. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002, **33(10)**: 1467.
- [109] KERANS R J, HAY R S, PARTHASARATHY T A, *et al.* Interface design for oxidation-resistant ceramic composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, **85(11)**: 2599.
- [110] 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. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101(8)**: 3253.
- [111] FANG C, HU P, DONG S, *et al.* An efficient hydrothermal transformation approach for construction of controllable carbon coating on carbon fiber from renewable carbohydrate. *Applied Surface Science*, 2019, **491**: 478.
- [112] BOULIGAND Y. Twisted fibrous arrangements in biological materials and cholesteric mesophases. *Tissue and Cell*, 1972, **4(2)**: 189.
- [113] AN Y, SONG M, WAN K, *et al.* Anisotropic friction properties of biomimetic C_f/ZrB₂-SiC ceramic composites with bouligand structures. *Tribology International*, 2023, **186**: 108638.
- [114] AN Y, WAN K, YANG Y, *et al.* Fabrication method and mechanical properties of biomimetic C_f/ZrB₂-SiC ceramic composites with bouligand structures. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43(2)**: 283.
- [115] ZIMMERMANN J W, HILMAS G E, FAHRENHOLTZ W G. Thermal shock resistance and fracture behavior of ZrB₂-based fibrous monolith ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92(1)**: 161.
- [116] ZHOU P, HU P, ZHANG X, *et al.* Laminated ZrB₂-SiC ceramic with improved strength and toughness. *Scripta Materialia*, 2011, **64(3)**: 276.
- [117] HAN Y, LIU X, ZHANG Q, *et al.* Ultra-dense dislocations stabilized in high entropy oxide ceramics. *Nature Communications*, 2022, **13**: 2871.
- [118] PAUL A, VENUGOPAL S, BINNER J, *et al.* UHTC-carbon fibre composites: preparation, oxyacetylene torch testing and characterisation. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **33(2)**: 423.
- [119] ZHANG J P, QU J L, FU Q G. Ablation behavior of nose-shaped HfB₂-SiC modified carbon/carbon composites exposed to oxyacetylene torch. *Corrosion Science*, 2019, **151**: 87.
- [120] MONTEVERDE F, SAVINO R, FUMO M D S, *et al.* Plasma wind tunnel testing of ultra-high temperature ZrB-SiC composites under hypersonic re-entry conditions. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, **30(11)**: 2313.
- [121] LI Q, DONG S, WANG Z, *et al.* Fabrication and properties of 3D C_f/SiC-ZrC composites using ZrC precursor and polycarbosilane. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95(4)**: 1216.
- [122] MUNIGUERRA S, DI MARTINO G, CECERE A, *et al.* Arc-jet wind tunnel characterization of ultra-high-temperature ceramic matrix composites. *Corrosion Science*, 2019, **149**: 18.
- [123] SAVINO R, CRISCUOLO L, DI MARTINO G D, *et al.* Aero-thermo-chemical characterization of ultra-high-temperature ceramics for aerospace applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38(8)**: 2937.
- [124] TANG S, DENG J, WANG S, *et al.* Fabrication and characterization of an ultra-high-temperature carbon fiber-reinforced ZrB₂-SiC matrix composite. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90(10)**: 3320.
- [125] TANG S, DENG J, WANG S, *et al.* Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, **465(1/2)**: 1.
- [126] ZENG Y, WANG D, XIONG X, *et al.* Ultra-high-temperature ablation behavior of SiC-ZrC-TiC modified carbon/carbon composites fabricated via reactive melt infiltration. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40(3)**: 651.
- [127] 杜百合. ZrB₂ 基超高温陶瓷的力学性能与热响应行为研究. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士论文, 2021.
- [128] CHENG Y, HU P, DONG S, *et al.* Dual bionics of structure and preparation: gradient architected carbon/ceramic composite as light as water but bearing ultra-high temperature max to 2500 °C. *Composites Part B: Engineering*, 2023, **265**: 110963.
- [129] GILD J, ZHANG Y, HARRINGTON T, *et al.* High-entropy metal diborides: a new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 37946.
- [130] WANG F, XU L, ZOU J, *et al.* Pressureless densification and properties of high-entropy boride ceramics with B₄C additions. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, **190**: 1.
- [131] BACKMAN L, GILD J, LUO J, *et al.* Part I: theoretical predictions of preferential oxidation in refractory high entropy materials. *Acta Materialia*, 2020, **197**: 20.
- [132] ZENG Y, WANG D, XIONG X, *et al.* Ablation-resistant carbide Zr_{0.8}Ti_{0.2}C_{0.74}B_{0.26} for oxidizing environments up to 3000 °C. *Nature Communications*, 2017, **8**: 15836.
- [133] CAI F, NI D, CHEN B, *et al.* Fabrication and properties of C_f/(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}) C-SiC high-entropy ceramic matrix composites via precursor infiltration and pyrolysis. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(12)**: 5863.
- [134] ZHANG C, BOESL B, AGARWAL A. Oxidation resistance of tantalum carbide-hafnium carbide solid solutions under the extreme conditions of a plasma jet. *Ceramics International*, 2017, **43(17)**: 14798.
- [135] CHENG Y, LYU Y, XIE Y, *et al.* Starting from essence to reveal the ablation behavior and mechanism of 3D PyC C_f/ZrC-SiC composite. *Corrosion Science*, 2022, **201**: 110261.
- [136] BOSE D, OLSON M, LAUB B, *et al.* Initial assessment of Mars Science Laboratory heatshield instrumentation and flight data. 51st AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition, Texas, 2013: 908.
- [137] TRUMBLE K A, COZMUTA I, SEPKA S, *et al.* Postflight aerothermal analysis of the stardust sample return capsule. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 2010, **47(5)**: 765.
- [138] GUO P, LI J, PANG S, *et al.* Ultralight carbon fiber felt reinforced monolithic carbon aerogel composites with excellent thermal insulation performance. *Carbon*, 2021, **183**: 525.
- [139] LEVENTIS N, SADEKAR A, CHANDRASEKARAN N, *et al.* Click synthesis of monolithic silicon carbide aerogels from polyacrylonitrile-coated 3D silica networks. *Chemistry of Materials*, 2010, **22(9)**: 2790.
- [140] WANG X, LIU J, HOU F, *et al.* Manufacture of porous SiC/C

- ceramics with excellent damage tolerance by impregnation of LPCS into carbonized pinewood. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35**(6): 1751.
- [141] LI F, LIU J X, HUANG X, *et al.* Carbothermal conversion of self-supporting organic/inorganic interpenetrating networks to porous metal boride monoliths. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102**(10): 5746.
- [142] CAHILL J T, TURNER S, YE J, *et al.* Ultrahigh-temperature ceramic aerogels. *Chemistry of Materials*, 2019, **31**(10): 3700.
- [143] BENAD A, JÜRRIES F, VETTER B, *et al.* Mechanical properties of metal oxide aerogels. *Chemistry of Materials*, 2018, **30**(1): 145.
- [144] ZHANG M, WANG Y, ZHANG Y, *et al.* Conductive and elastic TiO₂ nanofibrous aerogels: a new concept toward self-supported electrocatalysts with superior activity and durability. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59**(51): 23252.
- [145] KIDCHOB T, MALFATTI L, SERRA F, *et al.* Hafnia sol-gel films synthesized from HfCl₄: changes of structure and properties with the firing temperature. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2007, **42**: 89.
- [146] ZHAO K, YE F, CHENG L, *et al.* Formation of ultra-high temperature ceramic hollow microspheres as promising lightweight thermal insulation materials via a molten salt-assisted template method. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(31): 37388.
- [147] WEI K, CHENG X, MO F, *et al.* Design and analysis of integrated thermal protection system based on lightweight C/SiC pyramidal lattice core sandwich panel. *Materials & Design*, 2016, **111**: 435.
- [148] WEI K, HE R, CHENG X, *et al.* A lightweight, high compression strength ultra high temperature ceramic corrugated panel with potential for thermal protection system applications. *Materials & Design*, 2015, **66**: 552.
- [149] SHIMODA N. Functionally graded materials. *Functionally Graded Materials Forum*, 1990.
- [150] NAIK A K, NAZEER M, PRASAD D, *et al.* Development of functionally graded ZrB₂-B₄C composites for lightweight ultrahigh-temperature aerospace applications. *Ceramics International*, 2022, **48**(22): 33332.