

极端环境用超高温陶瓷结构材料研究进展

李筱暄¹, 付前刚¹, 文子豪², 杨金山³, 倪德伟³, 张洁⁴,
程源⁵, 刘昱轩⁵, 褚衍辉², 蔡飞燕³, 王京阳⁴, 张幸红⁵

(1. 西北工业大学 超高温结构复合材料国家级重点实验室, 西安 710072; 2. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510641; 3. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 关键陶瓷材料全国重点实验室, 上海 200050; 4. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016; 5. 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: 超高温陶瓷(Ultra-high Temperature Ceramic, UHTC)结构材料因其在 1600 °C 以上氧化环境中表现出优异的抗氧化/烧蚀性能、高温强度保持率和抗热冲击性能, 成为航空航天、国防装备、能源动力等领域的重要候选材料。近年来, 围绕 UHTC 结构材料的成分调控、微观结构设计、先进制备工艺以及性能优化等方面, 基础研究和技术应用均取得了显著进展。以碳化物、硼化物、氮化物等为代表的 UHTC 体系, 正面临着温度更高、环境更复杂的服役需求。为进一步推动极端环境用 UHTC 结构材料的发展, 本文系统综述了该领域的最新研究进展。首先, 详细阐述了 UHTC 粉体的合成工艺; 其次, 深入探讨了超高温结构陶瓷的体系、致密化方法及结构调控策略; 继而重点分析了超高温陶瓷基复合材料(Ultra-high Temperature Ceramic Matrix Composites, UHTCMCs)、超高温陶瓷改性碳/碳复合材料(Ultra-high Temperature Ceramics Modified Carbon/Carbon Composites, UHTCs-C/C)以及 UHTC 涂层的制备技术及其性能强化策略, 着重探讨了其在抗氧化/烧蚀领域的最新突破。同时, 本文还指出了极端环境下 UHTC 结构材料在长期稳定性和可靠性方面面临的主要技术挑战, 并对其未来发展趋势进行了前瞻性展望。

关键词: 超高温结构材料; 超高温陶瓷; 复合材料; 涂层; 抗氧化/烧蚀; 综述

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)10-1045-34

Research Progress on Ultra-high Temperature Ceramic Structural Materials for Extreme Environments

LI Xiaoxuan¹, FU Qiangang¹, WEN Zihao², YANG Jinshan³, NI Dewei³, ZHANG Jie⁴, CHENG Yuan⁵,
LIU Yuxuan⁵, CHU Yanhui², CAI Feiyan³, WANG Jingyang⁴, ZHANG Xinghong⁵

(1. State Key Laboratory of Ultra-High Temperature Structural Composites, Northwestern Polytechnical University, Xi'an

收稿日期: 2025-02-12; 收到修改稿日期: 2025-04-12; 网络出版日期: 2025-04-16

基金项目: 国家自然科学基金(52125203, 52432003, U2441266, 52032003, 52472091, 52222202, 52472114, 52332003); 国家重点研发计划(2021YFA0715800)

National Natural Science Foundation of China (52125203, 52432003, U2441266, 52032003, 52472091, 52222202, 52472114, 52332003); National Key R&D Program of China (2021YFA0715800)

作者简介: 李筱暄(2000-), 女, 博士研究生. E-mail: lixiaoxuan2017@mail.nwpu.edu.cn

LI Xiaoxuan (2000-), female, PhD candidate. E-mail: lixiaoxuan2017@mail.nwpu.edu.cn

通信作者: 付前刚, 教授. 主要负责全文统稿与超高温陶瓷改性碳/碳复合材料撰写. E-mail: fuqiangang@nwpu.edu.cn

FU Qiangang, professor. Responsible for compiling the entire manuscript and writing about ultra-high temperature ceramic (UHTC) modified carbon/carbon composites. E-mail: fuqiangang@nwpu.edu.cn

褚衍辉, 研究员. 主要负责超高温陶瓷粉体及制备方法撰写. E-mail: chuyh@scut.edu.cn

CHU Yanhui, professor. Responsible for writing about UHTC powders and preparation methods. E-mail: chuyh@scut.edu.cn

蔡飞燕, 助理研究员. 主要负责超高温陶瓷基复合材料撰写. E-mail: caifeiyan@mail.sic.ac.cn

CAI Feiyan, assistant professor. Responsible for writing about UHTC-based composites. E-mail: caifeiyan@mail.sic.ac.cn

王京阳, 研究员. 主要负责超高温陶瓷涂层撰写. E-mail: jywang@imr.ac.cn

WANG Jingyang, professor. Responsible for writing about UHTC coatings. E-mail: jywang@imr.ac.cn

张幸红, 教授. 主要负责超高温结构陶瓷撰写. E-mail: zhangxh@hit.edu.cn

ZHANG Xinghong, professor. Responsible for writing about ultra-high temperature structural ceramics. E-mail: zhangxh@hit.edu.cn

710072, China; 2. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 3. State Key Laboratory of High Performance Ceramics, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 4. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 5. Center for Composite Materials and Structures, School of Astronautics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Ultra-high temperature ceramic (UHTC) structural materials have emerged as critical candidates in the fields of aerospace, defense equipment, energy and power sectors due to their outstanding oxidation/ablation resistance, high-temperature strength retention, and thermal shock resistance in oxidative environments exceeding 1600 °C. In recent years, extensive research has been achieved in both fundamental research and technological applications focusing on compositional control, structural design, fabrication techniques, and performance optimization of these materials. UHTC systems, characterized by carbides, borides and nitrides, are currently facing increasingly stringent demands for enhanced thermal performance in more complex environments. To further advance development of UHTC structural materials for such conditions, this paper systematically reviews the latest research progress in this field. Firstly, synthesis techniques of UHTC powders are elaborated. Subsequently, systems, densification methods and structural regulation strategies of UHTCs are presented. Furthermore, fabrication techniques and performance enhancement strategies of UHTC matrix composites (UHTCMCs), UHTCs modified carbon/carbon composites (UHTCs-C/C), and UHTC coatings are examined, with particular emphasis on the latest breakthroughs in oxidation/ablation resistance. Additionally, primary technical challenges related to the long-term stability and reliability of UHTC structural materials under extreme conditions are identified, and a forward-looking perspective on future development trends is provided.

Key words: ultra-high temperature structural material; ultra-high temperature ceramic; composite; coating; oxidation/ablation resistance; review

在高速飞行器再入大气层过程中, 激波层的高速气流由于受到压缩而升温, 头锥、翼前缘等部位长期暴露在富氧环境、复杂热-机械载荷交互作用下, 这对热防护系统提出了严峻的挑战^[1-3]。随着世界航天强国对远程打击、高速突防、跨域高机动、长寿命服役等热防护系统需求日益提升, 新一代高速飞行器亟需突破现有的性能边界, 迫切要求开发耐更高温度、更强气流冲刷等极端耦合环境的先进 UHTC 结构材料。当前 UHTC 结构材料^[4-9]的研究主要集中在结构与功能化设计, 已发展形成 UHTC 粉体、超高温结构陶瓷、UHTCMCs、UHTCs-C/C 和 UHTC 涂层等重要方向。

UHTC 是指在 2000 °C 以上超高温环境下仍能保持化学性质稳定的特殊材料, 通常包括 Zr、Hf、Ta、Nb、W 等过渡金属的硼化物、碳化物、氮化物以及其他高熔点化合物。超高温结构陶瓷利用其高熔点(一般大于 3000 °C)和优异的抗氧化性能, 可在 1800 °C 以上氧化环境中长时间保持良好的抗烧蚀性能和结构完整性^[4, 6, 10-12]。UHTCMCs 通常由 UHTC 基体、纤维增强体和界面组成, 旨在通过纤

维增强来克服 UHTC 的固有脆性和抗热震性能不足的问题。UHTCs-C/C 结合了具有低密度(理论密度小于 2.2 g/cm³)和优异高温力学性能^[7, 9]的 C/C 复合材料与高温抗氧化性能优异的 UHTC, 旨在实现 UHTC 结构材料轻量化、高温抗氧化/烧蚀和抗热冲击等综合性能^[13-14]。UHTC 涂层则是在超高温结构材料表面制备的连续防护层^[15-17], 赋予结构材料一些新的功能特性, 如阻氧、隔/导热等, 从而拓展其在极端环境下的工程化应用。目前围绕 UHTC 的结构与功能化设计^[18-23], 还拓展形成了 UHTC 纳米线、UHTC 纤维、UHTC 气凝胶、多孔陶瓷等多种研究方向。

然而, UHTC 结构材料在极端环境中的工程化应用通常受到原材料成本、密度、力学性能、抗烧蚀性能、复杂成型工艺以及制备周期等众多因素影响。为推动极端环境用 UHTC 结构材料的发展, 本文系统综述了近年来关于 UHTC 粉体、超高温结构陶瓷、UHTCMCs、UHTCs-C/C 和 UHTC 涂层的研究进展, 并结合当前科学技术发展趋势, 指出了 UHTC 结构材料面临的挑战及未来重点发展方向。

1 超高温陶瓷粉体及制备方法

作为 UHTC 的重要原材料, UHTC 粉体的各项性能指标直接影响其后续成品质量。例如, 高致密超高温高熵陶瓷需经历高温烧结处理, 其烧结特性与粉体的纯度、粒度等性能指标密切相关, 而这些性能指标又取决于其合成方法以及工艺参数等。过渡金属二硼化物、碳化物和氮化物因具有超高熔点、高硬度、高热导率、优异的耐腐蚀性/辐照性, 以及相对较低的热膨胀系数等优异性质, 被广泛用于固体火箭发动机喉衬、发动机喷管和飞行器前缘等极端服役环境下的热防护系统^[4, 14]。此外, 除传统单组元 UHTC 外, 近年来受高熵合金启发, 还发展出了高熵 UHTC。该材料不仅继承了传统 UHTC 的超高熔点, 还展现出更优异的力学强度、高温稳定性、抗氧化性等特点, 成为未来超高温领域重点发展的陶瓷材料^[12]。因此, 本节以传统陶瓷和高熵陶瓷为例, 详细介绍 UHTC 粉体的制备方法。

1.1 元素化合法

在前期过渡金属研究中, 元素直接化合是常用的合成方法, 通常以金属粉末(M)和单质硼粉(B)、石墨粉(C)或氮源气体(N₂)作为原料, 通过简单的高温化合反应制备 UHTC 粉体, 其反应式如下:



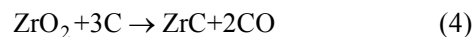
此方法工序简单, 反应时间短, 生产效率高, 理论上可获得低氧杂质含量的粉体。Kiessling 采用元素化合法, 在不同温度下合成过渡金属硼化物, 最终通过高温(1800~1900 °C)反应提高硼元素在过渡金属晶体中的固溶度, 形成纯相 TaB₂^[24]和 ZrB₂^[25]。Liu 等^[26-27]先后以钛粉和铌粉作为金属源, 石墨粉作为碳源进行球磨, 发现球磨 3 h 时罐体温度迅速上升, 表明发生了放热反应。经过 15 h 球磨, 获得了由 1~5 μm 不规则颗粒组成的 TiC 和 NbC 粉体。Calka^[28]在氮气气氛下对单质 Ti 或单质 Zr 进行球磨, 分别在球磨 60 和 120 h 后获得纯相 TiN 和 ZrN 粉体。随着高熵陶瓷概念的提出, 元素化合法也被扩展应用于合成高熵陶瓷粉体。Tallarita 等^[29]采用元素化合法制备(Hf_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})-B₂, 并在 2000 °C 反应温度下获得 D₉₀ 粒径为 10 μm 的高熵二硼化物粉体, 但由于高熵体系中固溶行为复杂且工艺反应速率过快, 反应产物中仍然含有 (Ta_{0.5}Ti_{0.5})B₂、(Hf_{0.5}Ti_{0.5})B₂、HfB₂ 和未完全反应的

HfO₂。Chicardi 等^[30]利用多种金属粉末与碳粉为原料, 在 50 h、300 r/min 条件下行星球磨后, 得到 (Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2})C 粉体, 在亚微米尺度上未观察到任何元素偏析或富集。随后, 该团队^[31]将球磨时间延长至 70 h, 合成出 (Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}V_{0.2}Ta_{0.2})C、(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2})C 和 (Zr_{0.2}Hf_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C。然而, 该方法在一步合成高熵氮化物粉体时存在较大难度。Moskovskikh 等^[32]尝试利用元素化合法合成高熵氮化物 (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})N, 但在直接化合反应后, 各种多相氮化物产物需经过放电等离子烧结后才能形成单相高熵氮化物。

此外, 元素化合法合成的陶瓷粉体粒度和纯度均取决于金属粉体的粒度和纯度, 通常得到的粉体颗粒较粗。由于单质原料之间的反应放热迅速, 难以控制大规模生产过程, 且成本昂贵, 因此该方法并不适用于大规模的工业化生产。

1.2 热还原法

热还原法以金属氧化物为金属源, 分别以硼粉、石墨粉、氮气作为还原剂, 在高温下通过氧化还原反应制备过渡金属陶瓷粉体。由于操作简单, 反应比较温和及工艺稳定, 热还原法是制备 UHTC 粉体的常用方法。采用热还原法制备超高温碳化物粉末的反应式如下:



热还原法的报道可追溯到 1926 年, Prescott^[33]在研究 ZrO₂ 与碳粉的固相反应时发现, 在 1600~1742 °C 范围内, 混合物可以反应生成岩盐结构的 ZrC。Hassine 等^[34]随后基于碳热还原法, 以微波加热的方式, 在 1500~1550 °C 保温 1 h 后得到纯相 TaC。Liu 等^[35]则尝试合成了单相 HfC, 发现 1600 °C 下有 HfO₂ 残余相, 而 1800 °C 合成的 HfC 结晶度良好, 纯度明显提高(氧的质量分数为 0.71%)。随着碳热还原工艺的逐步完善, 各种多元过渡金属碳化物, 如 (Ti_{0.9}Mo_{0.1})C (M=Ta、Nb、Mo、W)^[36]和 (Hf_{1-x}Ta_x)C^[37]等相继被开发出来。

在硼热还原中, 由于硼粉易被氧化, 同时高温下可能出现挥发损耗或与反应体系中的其他成分发生副反应, 一般需要添加大于化学计量比的硼作为补偿, 但最终产物需通过热水洗、高温真空处理去除 B₂O₃。Peshev 等^[38-40]以 IVB-VIB 的过渡金属氧化物与硼粉为原料, 采用硼热还原法在 1750 °C 成功制备一系列过渡金属二硼化物, 如 TiB₂、ZrB₂、TaB₂、CrB₂ 和 MoB₂ 等。Ran 等^[41]通过球磨处理 ZrO₂ 和硼粉原料 24 h 后, 显著降低了合成温度。在

1000 °C 下可以制备出具有一定结晶取向的 ZrB_2 粉体颗粒。随着温度升高至 1500 °C, 粉体颗粒发生粗化(1 μm), 且形态转变为球形颗粒。Guo 等^[42]采用类似方法, 在 1550 °C 保温 1 h 后, 制备出粒径为 500~800 nm 的 TaB_2 等粉体。

对于氮热还原反应, 通常以 C 和氮气等还原性物质共同作为还原剂, 将金属氧化物还原成氮化物。White 等^[43]以 TiO_2 为原料, 碳粉为还原剂, 在 1150 °C、氮气气氛下反应, 成功制备出 TiN 粉体。Harrison 等^[44]则采用碳热还原-氮化两步法来制备 ZrN, 即 ZrO_2 与碳粉先在 1800 °C 下发生碳热还原生成 ZrC, 随后在 1600 °C 下将该粉体与氮氢混合气(10% H_2)进行渗氮处理, 残余碳与氢气反应生成甲烷气体挥发, 最终获得平均粒径约为 500 nm 的 ZrN 粉体。

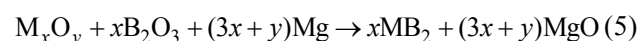
随着高熵陶瓷逐渐成为新一代 UHTC 研究的热点, 热还原法也被迅速用于制备各种高熵陶瓷, 开发了一系列高熵 UHTC 体系。Liu 等^[45]在 1700 °C 的流动氩气气氛下, 以过渡金属氧化物和无定形硼粉为原料, 制备出粒径约 310 nm 的超细 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 粉体。此外, 加入熔盐介质可以进一步降低反应温度, 调控产物形貌。如图 1 所示, 添加 KCl 介质可以将 $(\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{B}_2$ 的合成温度降低至 1150 °C, 制备出直径为 20~30 nm、长度为 100~200 nm 且排列良好的纳米棒, 并组合成菊花状高熵二硼化物粉体^[46]。

Ye 等^[47]以简单金属氧化物和石墨粉为原料, 在 2200 °C 高温下成功合成了 $(\text{Zr}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{C}$ 高熵碳化物粉体。如图 2(a) 所示, 合成的 $(\text{Zr}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{C}$ 晶粒尺寸在 0.5~2 μm 范围内, 并且从图 2(b, c)可以明显看到粉体颗粒呈螺旋

阶梯状的珊瑚形结构, 说明其生长机制为螺位错生长模式。图 2(d)还表明合成的高熵碳化物中各金属元素分布均匀。Feng 等^[48]则通过 1600 °C 下的碳热还原反应制备双相碳化物粉体, 进一步升温至 2000 °C 进行固溶, 最终形成单一的 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ 相。目前热还原法已成为制备 UHTC 粉体最常用且工艺最成熟的方法, 但在工业生产上仍存在一定的局限性, 如加热温度高和能耗较大等。

1.3 熔盐辅助燃烧合成法

熔盐辅助燃烧合成法以 B_2O_3 为硼源, 碳粉为碳源, 金属氧化物为金属源, 并利用高反应活性的 Mg 和 Na 金属为还原剂, 将混合料加热至一定温度点燃, 使其自发完成氧化还原反应。以二硼化物的合成为例, 其反应过程如反应(5)所示。



该方法的优点在于原料廉价、反应迅速、产品纯度较高。1969 年, Markovskii 等^[49]首次提出采用镁粉来还原金属氧化物和氧化硼的混合料, 并制备了 V、Ta 和 Cr 的二硼化物。但镁粉性质活泼, 一旦到达反应的绝热温度便会急速放热, 导致局部过烧。为抑制这种强烈的热效应, 研究人员通常会加入简单盐介质(如 KCl、NaCl 或 MgCl_2 等)作为缓冲剂。Bao 等^[50]以 NaCl、KCl 和 MgCl_2 为熔盐介质, 采用镁热还原法制备 TiB_2 。最终在 1000 °C、 MgCl_2 介质、镁粉摩尔分数过量 20% 条件下, 成功获得粒径在 100~200 nm 范围内的 TiB_2 微粒。Won 等^[51]使用 NaF 作为熔盐助剂, 将燃烧法合成温度控制在 1150~1350 °C, 成功制备了多种单元过渡金属碳化物, 如 TaC、NbC、ZrC、TiC 等, 每组分的平均粒径均为 100 nm。

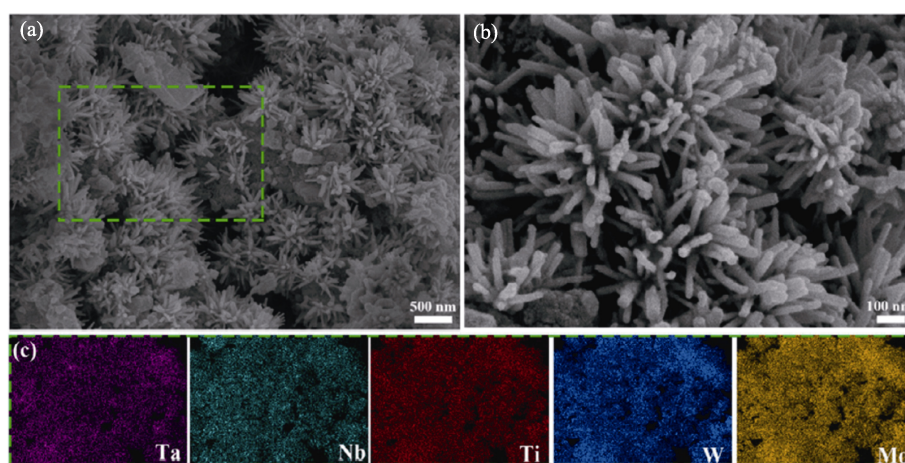


图 1 $(\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{B}_2$ 纳米花的 SEM-EDS 分析^[46]

Fig. 1 SEM-EDS analysis of $(\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{B}_2$ nanoflowers^[46]

(a) Low magnification SEM image; (b) High magnification SEM image; (c) EDS element distributions

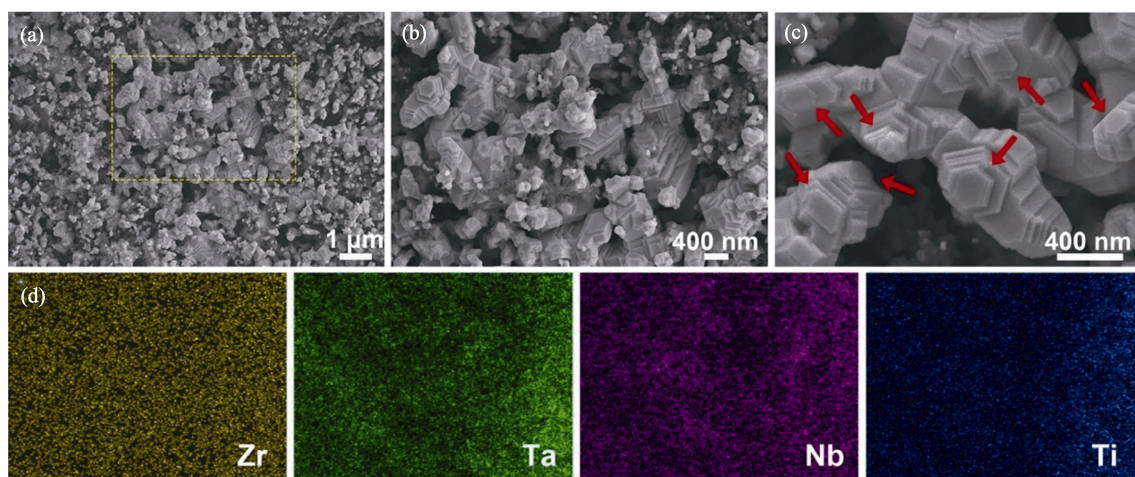


图 2 碳热还原法合成的 $(\text{Zr}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{C}$ 的 SEM-EDS 分析^[47]

Fig. 2 SEM-EDS analysis of $(\text{Zr}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{C}$ synthesized by carbon thermal reduction method^[47]

(a) SEM image; (b) High magnification SEM image of the rectangular area in (a); (c) High magnification SEM image of (b); (d) EDS element distributions

随着高熵陶瓷概念的提出, 熔盐辅助燃烧合成法被迅速用于其制备。Ye 等^[52]以 MgCl_2 为熔盐介质, 过渡金属氧化物为原料, 加入摩尔分数过量 80% 的镁粉和过量 200% 的 B_2O_3 粉, 在 1100 °C 下成功合成



、 $(\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{B}_2$ 等多种高熵二硼化物纳米粉体。其中, $(\text{Zr}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{B}_2$ 的平均粉体粒径为 28~56 nm, 粉体颗粒呈单一的六方二硼化物结构, 并且在纳米尺度上不存在任何元素偏析或富集。Chu 等^[53]使用质量比为 4:1 的钛粉和碳粉作为引燃剂, NaF 作为熔盐介质, 镁粉作为还原剂, 多种过渡金属氧化物和碳粉为原料, 合成了平均粒径为 19 nm 的高纯 $(\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{C}$ 粉体, 其粒径显著小于其他碳化物粉体。

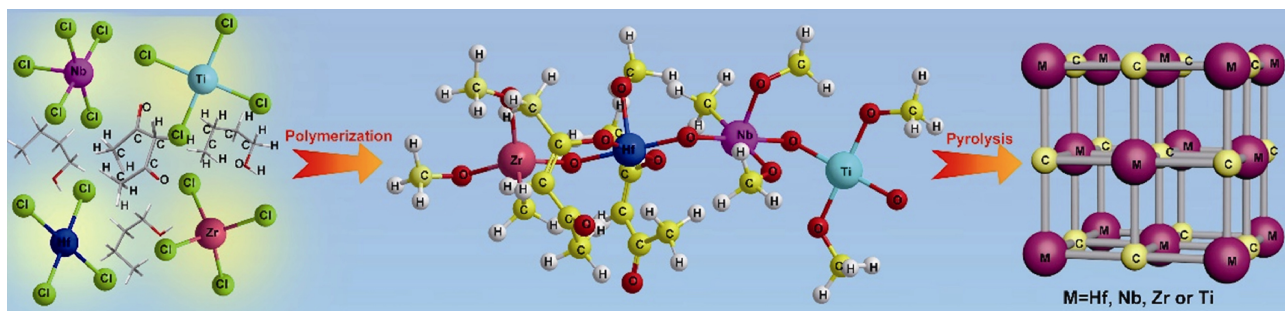
熔盐辅助燃烧合成法的最大优势在于能稳定制备纳米级过渡金属二硼化物碳化物粉体, 且制备的粉体分散性良好、成分均匀、表面能高, 可能赋予粉体材料新的潜在性能。然而, 达到绝热温度后的剧烈放热对大规模生产设备要求比较严苛, 且反应所需的盐介质以及清洗产物所消耗的大量酸液对环境并不友好。

1.4 聚合物前驱体转换法

聚合物前驱体转化法将过渡族金属盐(如金属醇盐和氯盐等)与含硼、碳和氮的有机物及其他有机溶剂混合搅拌, 得到过渡金属碳化物的前驱体溶液。随后通过聚合反应得到过渡金属碳化物前驱体, 最终经过高温热处理使前驱体发生分解反应, 从而获得过渡金属二硼化物、碳化物和氮化物粉体。该方法的优势之一是在前驱体的聚合过程中, 各类金属元素能在原子或分子尺度上充分混合, 有利于提高产物的均匀性。此方法一般所需反应温度较低,

对设备要求不高, 仪器简单, 但工序相对更复杂。聚合物前驱体转换法比其他传统方法起步较晚, 最早报道出现在 20 世纪 90 年代初。Ting 等^[54]采用聚合烷氧基钛和二乙酸氧烯制备了 ZrC 的聚合物前驱体, 经过 1500 °C 煅烧, 获得了单相 ZrC。Sham 等^[55]采用该方法, 以正丙醇锆作为锆源, 乙二醇和 1,4-苯二醇作为碳源, 在 1200 °C 热处理 6 h 后获得了 ZrC 粉体。随后, 过渡金属氮化物和二硼化物相应的前驱体转换法也被开发出来。Weil 等^[56]采用过渡金属氯盐作为金属源, 将其溶解到乙腈中, 随后向溶液中加入乙醇胺进行螯合反应, 快速搅拌并加入去离子水进行水解, 将所得产物干燥破碎即为氮化物前驱体。该前驱体粉末在氨气气氛下加热到 725~850 °C, 即可获得 TaN、ZrN、TiN 和 NbN 微米级粉体。Yang 等^[57]以正丙醇锆为锆源, 硼酸为硼源, 将葡萄糖和硼酸溶解于乙醇中, 正丙醇锆溶解于乙酸中, 两种溶液混合搅拌形成凝胶。干燥后得到前驱体, 并在 1000 °C 的保护气氛下煅烧 2 h, 再于 1550 °C 还原 2 h, 最终得到直径 800 nm 的六棱柱形 ZrB_2 粉体。Wang 等^[58]采用相似的工艺, 以金属氯盐和硼酸为原料, 山梨糖醇和乙酸为有机溶剂, 制备出直径为 200 nm 的超细球形 HfB_2 粉体。

通过此类方法还可制备各类多组元、高熵过渡金属二硼化物和碳化物。例如, Liu 等^[59]通过对三种过渡金属氯化物的醇解和缩聚, 制备了三元 $(\text{Nb}_{1/3}\text{Zr}_{1/3}\text{Ta}_{1/3})\text{C}$ 的前驱体, 随后在 2200 °C 热处理后获得了平均粒径为 250 nm 的 $(\text{Nb}_{1/3}\text{Zr}_{1/3}\text{Ta}_{1/3})\text{C}$ 粉体。研究发现, 煅烧后仅留下了 C=C 键, 前驱体已经完全陶瓷化, 残余碳含量较低。此后, 该方法被迅速应用到高熵碳化物的制备。Du 等^[60]将四种过渡金属氯化物与乙酰甲烷溶解于乙醇中(图 3), 经过 200 °C 聚

图 3 前驱体法合成高熵碳化物陶瓷粉体示意图^[60]Fig. 3 Schematic diagram of synthesis process of polymer-derived high entropy carbide powder^[60]

合反应和 2000 °C 高温热处理 1 h 后, 成功制备出平均粒径为 800 nm 的超细($\text{Hf}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}$)C 粉体。Sun 等^[61]则以多种金属乙酰丙酮醇盐和乙酰丙酮稀土为原料, 制备了含稀土的碳化物前驱体, 并在 1800 °C 处理 2 h 后得到($\text{Ti}_{1/6}\text{Zr}_{1/6}\text{Hf}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{La}_{1/6}\text{Y}_{1/6}$)C、($\text{Ti}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Hf}_{1/7}\text{Ta}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{La}_{1/7}\text{Y}_{1/7}$)C 等新型稀土高熵碳化物。

1.5 超快热冲击合成法

超快热冲击合成法利用强焦耳热装置对原料进行超快速加热, 从而极大地缩短反应时间。该方法几乎适用于所有能制备高熵二硼化物和碳化物粉体的固相反应法。Taibi 等^[62]基于碳/硼热还原法, 使用超快热冲击装置仅在 7 s 内便加热到 1500 °C (反应全程仅 40 s), 有效避免了晶粒的过度长大, 成功制备了粒径为 400~600 nm 的 ZrB_2 和 HfB_2 粉体。此外, 对于高熵二硼化物, 超快热冲击能提供足够的驱动力促进单一高熵相的形成, 同时减少挥发性原料的损失^[63]。例如, Tang 等^[64]基于硼热还原法, 通过自制的超快热冲击合成设备, 成功制备出元素均匀分布的 1~9 元过渡金属二硼化物, 具体包括 HfB_2 、($\text{Hf}_{1/2}\text{Zr}_{1/2}$) B_2 (2TMB)、($\text{Hf}_{1/3}\text{Zr}_{1/3}\text{Ta}_{1/3}$) B_2 (3TMB)、($\text{Hf}_{1/4}\text{Zr}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}$) B_2 (4HEB)、($\text{Ta}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{Hf}_{1/5}$) B_2 (5HEB)、($\text{Ta}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{Ti}_{1/6}\text{Zr}_{1/6}\text{Hf}_{1/6}\text{Cr}_{1/6}$) B_2 (6HEB)、($\text{Ta}_{1/7}\text{Nb}_{1/7}\text{Ti}_{1/7}\text{Zr}_{1/7}\text{Hf}_{1/7}\text{Cr}_{1/7}\text{Mo}_{1/7}$) B_2 (7HEB)、($\text{Ta}_{1/8}\text{Nb}_{1/8}\text{Ti}_{1/8}\text{Zr}_{1/8}\text{Hf}_{1/8}\text{Cr}_{1/8}\text{Mo}_{1/8}\text{V}_{1/8}$) B_2 (8HEB) 和 ($\text{Ta}_{1/9}\text{Nb}_{1/9}\text{Ti}_{1/9}\text{Zr}_{1/9}\text{Hf}_{1/9}\text{Cr}_{1/9}\text{Mo}_{1/9}\text{V}_{1/9}\text{W}_{1/9}$) B_2 (9HEB), 并系统研究了不同金属元素对高熵二硼化物抗氧化性能的影响。通过计算对比不同过渡金属二硼化物的初始氧化温度、氧化放热峰温度和氧化速率等关键性参数, 发现 Zr、Ta、Nb、Cr 和 W 能显著提升二硼化物的抗氧化性能, 而引入 Ti、Mo 和 V 则不利于其抗氧化性能。但需要注意的是, 在高熵 UHTC 体系中引入过多低熔点元素(如 Cr、V 和 Mo)可能会降低材料熔点, 如 6 元高熵硼化物

($\text{Ti}_{1/6}\text{V}_{1/6}\text{Ta}_{1/6}\text{Cr}_{1/6}\text{Mo}_{1/6}\text{W}_{1/6}$) B_2 和 9 元高熵硼化物 ($\text{Ta}_{1/9}\text{Nb}_{1/9}\text{Zr}_{1/9}\text{Ti}_{1/9}\text{Hf}_{1/9}\text{Cr}_{1/9}\text{Mo}_{1/9}\text{V}_{1/9}\text{W}_{1/9}$) B_2 的熔点分别约为 2500^[65]和 2000 °C^[66], 这不利于其在超过 3000 °C 的环境中服役。

同样, 对于组元复杂、组分空间巨大的高熵碳化物, 超快热冲击法所具有的快速超高温特性提供了更高的反应温度, 为固溶反应提供了更强的驱动力。同时, 超短的合成周期使得该工艺特别适用于高通量合成。Meng 等^[67]采用超快速高温合成技术, 基于碳热还原反应, 高通量制备了 91 种高熵碳化物, 并建立了单相高熵碳化物的形成能力判据。研究表明, 单相高熵固溶体的形成主要受 8 个描述符的共同影响, 包括晶胞体积差异、平均晶胞体积、价电子浓度差异、平均鲍林电负性、鲍林电负性差异、艾伦电负性差异、平均泊松比以及泊松比差异。其中, 晶胞体积差异在 8 个描述符中最为重要, 即高熵碳化物晶胞体积差异越小, 越容易形成单相。此外, Wen 等^[68]利用超快速合成装置实现了 3000 °C 超高温合成, 并在 2250~2650 °C 成功制备了 4~9 元高熵超高温陶瓷粉体, 如($\text{Ta}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Zr}_{1/4}\text{Ti}_{1/4}$)C 和 ($\text{Ta}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{Hf}_{1/5}$)C。整个合成周期不到 30 s, 显著提高了粉体的合成效率。综上所述, 超快热冲击合成法能够高通量快速制备各类组分复杂的高熵陶瓷, 充分发挥高熵陶瓷的巨大组分空间优势, 但此方法的升温速率极快, 对于大批次生产设备的瞬时能耗要求较高, 工业化和产业化尚存在一定局限性。

2 超高温结构陶瓷

UHTC 粉体合成技术的突破性发展显著拓展了该材料组分设计与微结构优化的调控维度。目前, UHTC 材料的研究主要集中于化学组成优化、致密化工艺改进、力学性能强化和热稳定性提升等方面。特别是高熵化策略的系统性研究结合多尺度结构调控技术的发展, 预期将显著提升 UHTC 的性能, 为

应对极端服役环境挑战提供新的解决方案。本节将详细介绍 UHTC 体系、制备方法以及新型结构。

2.1 传统超高温陶瓷体系

为满足极端环境下长时间应用需求, UHTC 需具有较高的熔点和良好的抗氧化性能。典型的 UHTC 体系包括以 Zr、Hf、Ta、Nb、W 等过渡金属为基础的硼化物、碳化物、氮化物以及其他高熔点化合物, 表 1 是其中部分典型 UHTC 的物性数据^[69-72]。

2.1.1 碳化物超高温陶瓷

碳化物 UHTC 因高强度、高硬度、高熔点及良好的化学稳定性, 成为 UHTC 结构材料的研究重点。目前, 常见的碳化物 UHTC 包括 HfC、ZrC、TaC 等, 其研究集中于烧结行为、力学性能优化和抗氧化性能改善等方面^[73]。

碳化锆(ZrC)凭借其高熔点(3520 °C)、高硬度(20 GPa)以及低理论密度(6.74 g/cm³), 在极端环境材料体系中展现出显著竞争力。与碳化钪(HfC)相比, ZrC 原料成本优势进一步增强了其工程应用潜力。然而, 由于共价键强度高和自扩散系数低, ZrC 的烧结性能差、断裂韧性偏低, 这限制了其广泛应用。此外, 纯 ZrC 相的抗氧化性能较差, 在 800 °C 氧化环境下便开始氧化形成多孔 ZrO₂ 层, 无法有效阻止氧气向陶瓷内部扩散, 难以满足高温有氧环境下的应用需求。因此, 研究人员通常引入 SiC、MoSi₂、ZrB₂、ZrO₂ 等第二相作为添加剂, 以提升 ZrC 的烧结性能和抗氧化性能, 同时有效抑制晶粒长大并优化材料的强度与韧性^[74-75]。Feng 等^[76]制备了不同

SiC 添加量的 ZrC-SiC 陶瓷。与纯相 ZrC 相比, 添加 30% 体积分数 SiC 的 ZrC-SiC 陶瓷的抗弯强度由 (308±11) MPa 提升至 (576±49) MPa, 断裂韧性由 (2.3±0.2) MPa·m^{1/2} 提升至 (3.0±0.1) MPa·m^{1/2}。

HfC 陶瓷因其高熔点、高硬度以及较低的线膨胀系数而适用于高温环境, 但其抗氧化性能较差, 限制了大规模应用。有研究表明, HfC 在 400 °C 下即被氧化为 HfO₂, 并形成疏松多孔的氧化层, 无法有效阻隔氧气, 只有在更高温度下, 氧化层才能致密化并阻止内部氧化^[77]。研究人员常采用 SiC 为添加剂制备 HfC-SiC 陶瓷, 以改善其烧结性能和抗氧化性能^[78]。但在 400~1000 °C 的氧化环境中, SiC 无法有效保护 HfC 相。为改善 HfC-SiC 陶瓷的抗氧化性能, Wen 等^[79]引入不同比例的 Ta, 显著降低了陶瓷的氧化速率。在氧化过程中, 含 Ta 陶瓷形成由 HfO₂、Ta₂O₅ 和 Hf₆Ta₂O₁₇ 组成的氧化层。该氧化层能够迅速致密化并有效阻止氧气向陶瓷内部进一步渗透, 从而显著提升抗氧化性能。

2.1.2 硼化物超高温陶瓷

与碳化物和氮化物相比, 硼化物 UHTC 在抗氧化性能方面表现更为优异。过渡金属二硼化物不仅具备较高的热导率, 还展现出优异的机械性能。目前, 关于硼化物 UHTC 的研究主要集中在烧结行为、致密化工艺、增韧和抗氧化性能提升等方面。常见的硼化物 UHTC 包括 ZrB₂、HfB₂ 和 TaB₂, 其中, ZrB₂ 和 HfB₂ 因其极高的熔点而成为研究热点^[80-81]。

表 1 典型 UHTC 的物性数据^[69-72]
Table 1 Physical properties of typical UHTC^[69-72]

UHTC	Density/ (g·cm ⁻³)	Melting point/ °C	Hardness/ GPa	Coefficient of linear expansion/(×10 ⁻⁶ , K ⁻¹)	Thermal conductivity/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
HfC	12.76	3958	26	6.6	30 (800 °C)
ZrC	6.56	3400	27	5.2	20 (RT)
TiC	4.94	3100	30	7.7	21 (RT)
TaC	14.5	3768	18.2	6.3	22 (RT)
HfB ₂	11.19	3380	21.2–28.4	7.6	70 (800 °C)
ZrB ₂	6.1	3245	28	8.3	23–25 (RT)
TiB ₂	4.52	3225	33	8.6	25 (RT)
TaB ₂	12.54	3040	25	8.4	36.2 (2027 °C)
HfN	13.8	3305	17.8	6.9	21.6 (RT)
ZrN	7.09	2960	18.6	7.86	20.9 (RT)
TiN	5.4	2950	19.6	9.4	29.1 (RT)
TaN	13.7	3090	30.6	3.2	8.3 (RT)

RT: room temperature

硼化物 UHTC 因其强共价键和较低的自扩散率,通常需要在高温高压下才能实现有效的烧结致密化。早期研究发现,纯硼化物 UHTC 需要在 2000 °C 以上、20~30 MPa 的高温高压条件下才能实现致密化^[80]。Bai 等^[82]使用 Hf、B₄C 和 Mo 粉末为原料,通过放电等离子烧结技术制备了 HfB₂-HfC 和 HfB₂-HfC-MoB 复合材料,并详细研究了其致密化机制、显微结构演变、力学性能及抗氧化性能。结果显示,烧结过程中原料发生了完全化学反应,形成了新的二元 HfB₂-HfC 和三元 HfB₂-HfC-MoB 化合物。掺杂 Mo 元素可有效抑制陶瓷基体内部缺陷的形成,并降低其密度,在轻量化陶瓷开发中展现出独特的技术优势。

1100 °C 下,硼化物陶瓷的氧化层主要由玻璃相 B₂O₃ 和难熔金属氧化物骨架组成。玻璃相 B₂O₃ 填充在难熔金属氧化物骨架内部,氧化层表面覆盖一层流动性较好的玻璃相 B₂O₃,有效阻止氧元素向陶瓷内部进一步扩散。凭借这种结构,硼化物 UHTC 在 1000 °C 以下展现出优于碳化物 UHTC 的抗氧化性能。然而,随着温度升高至约 2000 °C,玻璃相 B₂O₃ 大量蒸发而失效,ZrB₂ 和 HfB₂ 陶瓷的氧化反应进一步加剧,导致其高温抗氧化能力较差^[11]。提升硼化物陶瓷的抗氧化性能成为其在极端环境下应用的关键。Zhang 等^[83]利用密度泛函理论(DFT)计算,研究了过渡金属(TM)对 ZrB₂ 抗氧化性能的影响机制,并通过无压烧结制备了(Zr, TM)B₂ 单相固溶体陶瓷,以验证 DFT 计算的准确性。结果显示,

Hf 原子能够有效抑制氧原子在表面的扩散和向内迁移,而 W 和 Mo 原子对抗氧化性能的影响并不显著。在 1773 K 下氧化 8 h 后,(Zr, Hf)B₂ 样品表现出最佳的抗氧化性能,其质量增加率仅为 11.34%,低于其他样品,进一步验证了 Hf 掺杂能够有效提升 ZrB₂ 的抗氧化性能(图 4)。

2.1.3 氮化物超高温陶瓷和碳氮化物超高温陶瓷

过渡金属氮化物结合了离子键、共价键和金属键的特点,既继承了过渡金属优异的导电导热性能,又具备高熔点、高硬度和耐腐蚀等共价化合物的特性。常见的氮化物 UHTC 包括 ZrN、HfN 和 TaN 等。与硼化物和碳化物陶瓷相比,氮化物 UHTC 的抗氧化性能研究相对较少^[8, 11, 84]。将氮原子引入碳化物内部可以进一步改善碳化物陶瓷的抗氧化性能及其他性能。研究表明,在碳化物的阴离子亚晶格引入氮原子可以提升其熔点、热稳定性、强度和硬度。这种现象可能与金属组分 d 轨道电子和 C/N 元素之间的 s、p 轨道电子形成的强杂化键相关,且存在的 C≡N 键也是促成因素^[85]。Peng 等^[86]研究了 HfC_{0.76}N_{0.24} 的抗烧蚀性能。结果表明,HfC_{0.76}N_{0.24} 在 3273 K 下的烧蚀损失率仅为传统 HfC 陶瓷的 1/10。这归因于引入的氮原子改变了中心金属周围的原子构型并形成了更加牢固的杂化键,从而提高了陶瓷的熔点;同时,氧化能垒升高($\Delta E = 2.23$ eV)进一步增强了陶瓷的抗氧化性。此外,烧蚀后陶瓷表面形成了低氧渗透性的保护层,有效阻止了陶瓷内部进一步氧化。

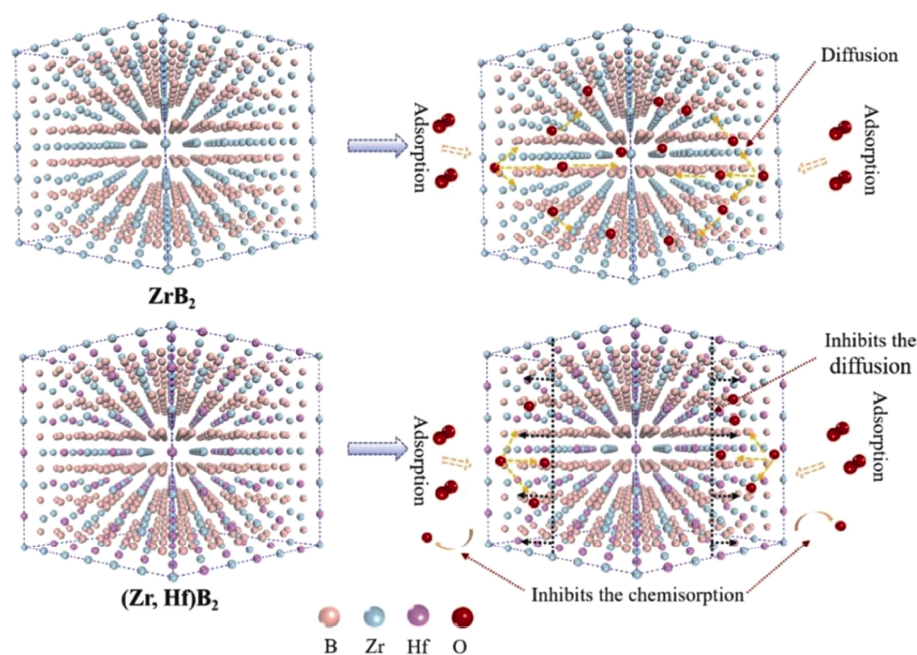


图 4 氧化过程中(Zr, Hf)B₂ 保护机制的示意图^[83]

Fig. 4 Schematic diagram of the protection mechanism of (Zr, Hf)B₂ during oxidation process^[83]

2.2 高熵超高温陶瓷体系

2.2.1 碳化物高熵陶瓷

传统碳化物陶瓷材料体系因其组元单一, 逐渐难以满足日益严苛的服役环境需求, 因此亟需设计和开发新型多主元碳化物陶瓷材料。近年来, 高熵设计理念逐渐被引入碳化物陶瓷材料领域, 丰富了这一材料体系。高熵碳化物以其优异的综合性能, 如耐高温、耐腐蚀、高硬度和抗氧化性能, 在高超声速飞行器等极端环境中展现出巨大的应用潜力^[87]。Deng 等^[88]利用高熵碳化物粉末和金属钴作为硬质相和黏结剂, 通过放电等离子烧结技术制备了 (ZrHfTaNb)C-10Co 高熵陶瓷, 并研究了 Mo 和 Ti 作为添加剂对陶瓷性能的影响。研究表明, 加入 Mo 改善了陶瓷相与 Co 黏结剂之间的润湿性, 提高了陶瓷的致密性。随着 Ti 和 Mo 的加入, 陶瓷的晶粒尺寸减小, 微观结构更加均匀。在高熵效应和固溶强化作用下, (ZrHfTaNbTiMo)C-10Co 陶瓷的力学性能显著提升, 其硬度达到 20.37 GPa, 断裂韧性达到 8.59 MPa·m^{1/2}。

2.2.2 硼化物高熵陶瓷

高熵硼化物陶瓷的研究主要集中在 IVB 和 VB 族过渡金属的二硼化物体系, 这类材料具有极高的熔点、硬度、强度、热稳定性和导电性, 因此在装甲材料、航空材料和切割刀具等领域具有极大的应用潜力。高熵理论为新型硼化物陶瓷设计提供了更大的灵活性, 通过多种组分设计可以形成多主元固溶体, 显著扩展了 UHTC 的种类, 并能更精准地调控其性能。提升硼化物高熵陶瓷的抗氧化性能是其在极端环境中有效应用的关键^[89]。Guo 等^[90]研究了 (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B₂ 高熵硼化物(HEB)陶瓷及其含 20%体积分数的 SiC 的复相陶瓷(HEB-20SiC)的氧化行为。研究发现, 由于存在 SiO₂ 保护层, HEB-20SiC 的氧化速率显著降低, 氧化活化能增加, 展现出比纯 HEB 更优异的抗氧化性能。在 1400 °C 氧化后, 材料表面形成致密的 SiO₂ 保护层, 有效阻止了 O 原子向材料内部扩散。

2.2.3 氮化物和碳氮化物高熵陶瓷

近年来, 研究人员将多主元高熵设计理念应用于氮化物, 通过替换传统氮化物中的金属阳离子, 引入多种金属元素, 显著提高了其构型熵。目前, 制备的高熵氮化物多呈岩盐结构, 展现出高硬度、高耐磨性、优异的抗氧化性能和热稳定性, 有望在高速切削工具的耐磨涂层和燃气轮机压缩机叶片的耐腐蚀涂层等领域得到广泛应用, 从而突破传统氮化物在高温和腐蚀环境中的应用瓶颈^[91]。Liu 等^[92]

通过软机械化学辅助的氮化物(如 Si₃N₄)热还原, 成功合成了(HfZrTiNbTa)N 高熵陶瓷粉体(图 5)。结果显示, 在 1700 °C 下, HfO₂、ZrO₂、TiO₂、Nb₂O₅ 和 Ta₂O₅ 等金属氧化物均可通过 Si₃N₄ 转化为相应的金属氮化物。将原料混合物球磨 10 h 后于 1800 °C 烧结, 成功获得(HfZrTiNbTa)N 氮化物高熵陶瓷粉体。通过放电等离子烧结得到块体高熵氮化物陶瓷, 其相对密度为(94.31±0.76)%, 维氏硬度为(21.00±0.94) GPa, 断裂韧性为(3.18±0.16) MPa·m^{1/2}。

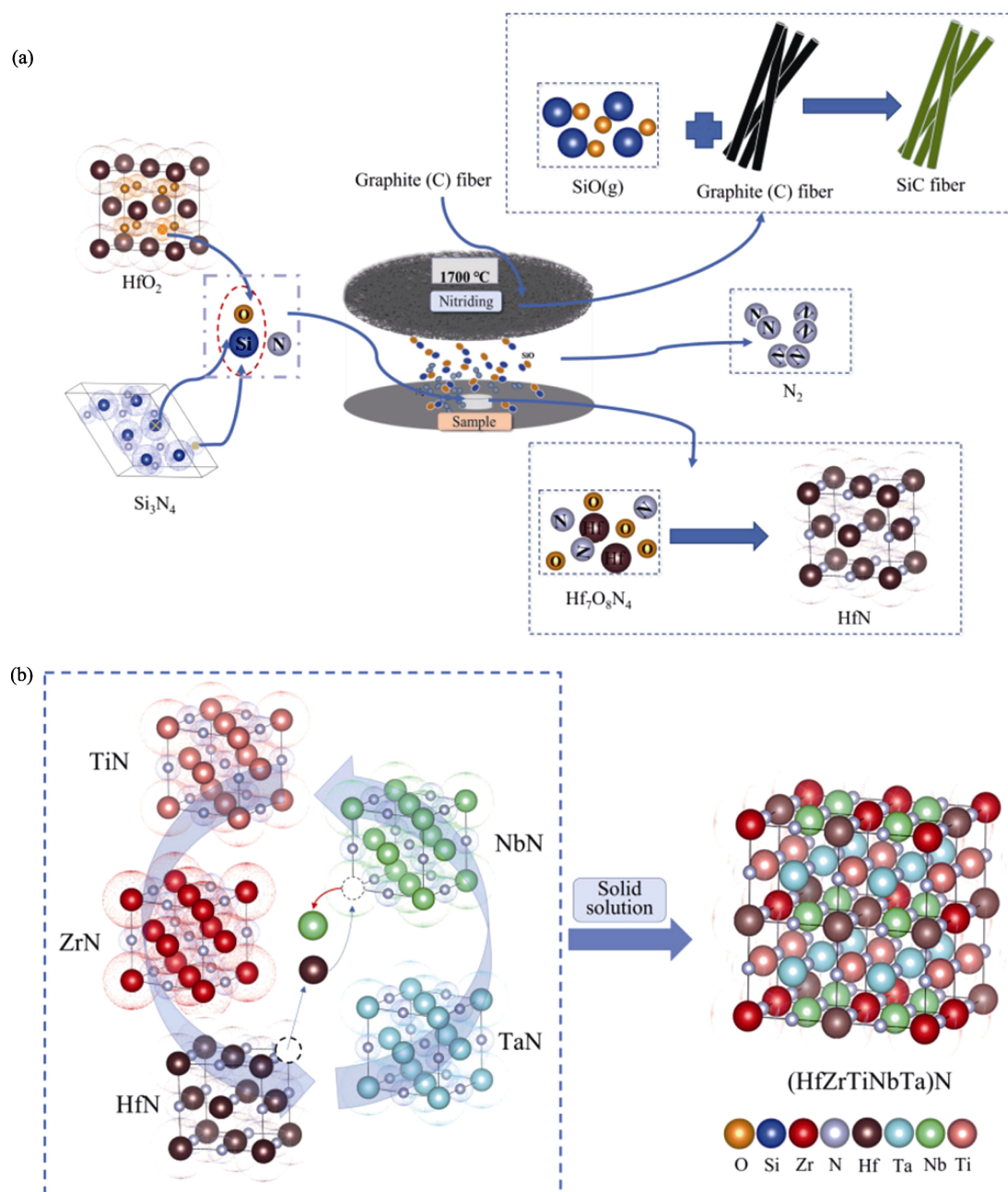
高熵碳氮化物陶瓷是近年来发展起来的一种兼具多阳离子和阴离子结构以及高构型熵的新型陶瓷材料。研究表明, 热力学上构型熵增加有利于形成单相固溶体结构, 且更高的构型熵与更优越的机械、物理和化学性能密切相关, 尤其是热力学稳定性^[93]。Peng 等^[94]使用 10 种过渡金属碳化物和氮化物陶瓷粉体为原材料, 通过高能球磨和放电等离子烧结制备了 (Ta_{0.2}Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2})C_{0.8}N_{0.2}(HECN) 高熵陶瓷, 并在 2500 K 下验证了其烧蚀性能。结果表明, 引入氮原子使陶瓷的质量烧蚀率和线烧蚀率分别降低了(57±1)%和(72±1)%, 达到 14.7 mg/s 和 6.54 μm/s。在烧蚀中心, HECN 形成了致密的氧化物保护层, 有效阻止了氧元素向陶瓷内部渗透, 表明引入 N 原子显著提升了陶瓷的抗烧蚀性能。

2.3 超高温陶瓷的致密化

UHTC 的致密化过程受多种因素的影响, 包括原料粉体的特性、烧结方法、烧结参数和烧结助剂等。其中, 原料粉体的特性起着至关重要的作用。一般而言, 粉体粒径越小、纯度越高, 越有利于材料的致密化。然而, 在烧结过程中, UHTC 颗粒表面的氧化物可能会阻碍致密化进程。这是由于氧化物杂质为原子扩散提供了快速通道, 使颗粒在致密化完成前迅速粗化。因此, 为了获得高致密度的 UHTC 块体, 应选择氧化物杂质含量较低的原料粉体。以 HfB₂、HfC、ZrC、ZrB₂ 为代表的碳化物、硼化物 UHTC 都具有较强的共价键和较低的自扩散速率, 采用传统烧结方法难以实现致密化, 通常需要添加烧结助剂并采用特殊的烧结工艺, 如热压烧结、放电等离子烧结、闪速烧结和反应烧结等^[95-96]。

2.3.1 热压烧结

热压烧结(Hot Pressing, HP)是一种在烧结过程中同时对粉体施加压力并进行加热保温的技术, 也是最早应用于 UHTC 致密化的技术之一。由于碳化物和硼化物等 UHTC 具有强共价键和低自扩散速率, 通常需要施加较高的温度和压力才能实现粉体的致密化。HP 的缺点在于保温时间较长, 且易受到粉体

图 5 氮化物热还原合成机理示意图^[92]Fig. 5 Schematic diagram of synthesis mechanism of nitride thermal reduction^[92](a) Formation of HfN from HfO_2 and Si_3N_4 ; (b) Mechanism of mutual solid solutions among metal nitrides

粒径和纯度的显著影响。在烧结过程中,长时间的保温容易导致块体陶瓷晶粒长大并产生裂纹,从而降低陶瓷强度。因此,通常需要添加烧结助剂来降低烧结温度或抑制晶粒长大^[11, 95]。Gao 等^[97]采用 HP 制备了 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}\text{-HfC}$ 复相陶瓷,并研究了不同金属添加剂(Ni、Co、Ni-Co 和 Ni-Mo)、烧结温度和保温时间对 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}\text{-HfC}$ 陶瓷显微组织和力学性能的影响。结果表明,使用 Ni-Mo 作为烧结助剂时, $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}\text{-HfC}$ 陶瓷的晶粒明显小于其他三种陶瓷。随着烧结温度从 1450°C 升高到 1650°C ,晶粒逐渐长大,维氏硬度和抗弯强度逐渐降低,断

裂韧性先增加后降低。随着保温时间从 15 min 延长到 60 min,晶粒逐渐生长,维氏硬度、抗弯强度和断裂韧性呈现先增加后降低的趋势。在 1450°C 下烧结 30 min 的 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}\text{-HfC}$ -Ni-Mo 陶瓷表现出更好的综合力学性能,其抗弯强度为 $(1346.41 \pm 31) \text{ MPa}$,断裂韧性为 $(8.46 \pm 0.23) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,维氏硬度为 $(22.91 \pm 0.22) \text{ GPa}$ 。

HP 的缺点在于烧结设备成本较高、操作复杂,且仅适用于制备形状较为简单的部件。此外,由于该过程涉及高温高压条件,模具寿命较短,制备过程中的能耗较大。

2.3.2 放电等离子烧结

放电等离子烧结(Spark Plasma Sintering, SPS)是一种快速高效的粉体材料烧结技术,通过在烧结过程中施加瞬时高脉冲电流和机械压力,实现快速升温而使材料致密化。SPS 的基本原理是将粉体材料置于石墨模具中,利用脉冲直流电通过模具和样品产生焦耳热,同时在短时间内施加高温和高压。电流在粉末颗粒之间形成微小的电弧放电,产生放电等离子体,促进粉末颗粒表面清洁,增强原子扩散,从而加速颗粒间的烧结和材料致密化过程。由于烧结时间短、温度较低,SPS 能有效抑制晶粒长大,保持细晶粒结构,从而提高材料的致密度和均匀性^[98-99]。Sun 等^[100]以 HfO_2 、 B_4C 和炭黑为原料,通过一步反应成功合成了无明显杂质的亚微米 HfB_2 - HfC 混合陶瓷粉体,并借助 SPS 在 2100 °C、60 MPa 条件下烧结 15 min,制备了维氏硬度 (25.98 ± 0.59) GPa 和断裂韧性 (3.78 ± 0.27) $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 优异的 HfB_2 - HfC 陶瓷。

SPS 的主要缺点在于设备成本高,且烧结速度极快,易导致微观结构不均匀。此外,放电过程中可能引入杂质,影响材料的纯度和性能。SPS 涉及多个参数,如脉冲电流、电压、压力、温度和保温时间,各参数间相互作用复杂,显著影响烧结结果,因此需要精准的工艺控制和参数优化,在实际操作中较为困难。

2.3.3 闪速烧结

闪速烧结(Flash Sintering, FS)是一种新兴的快速烧结技术,通过在陶瓷或其他材料上施加电场或电流来大幅降低烧结温度并缩短烧结时间,从而实现材料的快速致密化。在特定的电场或电流条件下,当材料加热到一定温度(通常是传统烧结温度的 50%~70%)时,施加直流电场或引入电流会引起材料电阻突然下降,产生“闪烧”现象,材料温度迅速上升,烧结可以在几秒或几分钟内完成。FS 显著降低了实现材料致密化所需的烧结温度,对于保持材料的微观结构具有重要意义。由于过程极快,材料内部的颗粒能够保持细晶粒结构,从而提高材料的力学性能^[101-102]。Foroughi 等^[103]通过在室温下施加超过 10 MPa 的压力和恒定直流电场对单相二硼化钽铪固溶体粉末($\text{Ta}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{B}_2$)进行了 FS。研究表明,随着极限电流密度从 11.4 A/mm^2 增加到 13.9 A/mm^2 ,样品的微观结构发生了显著变化。陶瓷内部相互连接的孔隙逐渐消失并变得更加孤立,晶粒几乎没有生长,样品的维氏硬度从 4.5 GPa 增加到 22.6 GPa。然而,85%的相对密度及持续存在的孔隙表明材料

的致密化仍处于烧结的中间阶段。未来的研究重点将放在调控陶瓷粉体解聚、优化保温材料以及增加电流密度($>14 \text{ A}/\text{mm}^2$)等方面,以进一步提高高导电性 UHTC 的 FS 致密度。

FS 的缺点和挑战在于烧结过程比较复杂,温度、时间、电流强度等因素的微小变化都可能显著影响烧结效果。此外,FS 需要专用设备,包括能够施加高电场的电源和温控精确的高温炉,这些设备相对昂贵且维护复杂,工艺控制要求也较高。此外,FS 的电场分布对样品的尺寸和形状有特定要求。大尺寸或复杂形状的样品可能因电场分布不均而发生烧结不均匀的情况,出现过烧或未完全烧结的区域。未来的研究方向包括改进工艺控制、拓宽适用材料范围及优化设备设计等,以充分发挥 FS 的潜力。

2.3.4 反应烧结

反应烧结(Reaction Sintering, RS)是一种通过化学反应合成并致密化粉末材料的烧结工艺。该工艺通过粉末混合物或预成形坯体的化学反应生成新相或化合物,并通过烧结过程使材料致密化,通常用于生产难以直接烧结的陶瓷或复合材料。在预定温度下,粉末之间的化学反应会生成新的化合物,并伴随着体积膨胀或收缩、热释放或吸收,促使材料逐渐致密化。由于 RS 过程中生成的化合物往往具有良好的黏结特性,最终获得的材料通常具有优异的机械性能(如硬度和强度)、耐磨性和耐腐蚀性,适用于高温、磨损和腐蚀等苛刻环境^[104]。Nam 等^[105]使用碳化钨(WC)和氧化锆(ZrO_2)粉末作为前驱体材料,通过原位 RS 制备的 W-ZrC 陶瓷表现出良好的致密化和颗粒间结合。该方法简化了制备过程并降低了加工成本,获得的复合材料还表现出高硬度和高热导率(最高为 36.4 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),适用于高温应用。

RS 的缺点在于材料烧结周期较长,通常需要较长的保温时间以确保反应完全,这可能影响生产效率。由于需要精确控制多个反应阶段,工艺操作复杂性增加。此外,一些 RS 过程会产生气体副产物,若不能及时排出,可能在材料内部形成孔隙,降低材料的致密度和力学性能。同时,气体释放可能引起材料内部应力集中,增加裂纹形成的风险。未来研究应集中在改进工艺控制、优化材料系统和扩大适用材料范围等方面,以充分发挥 RS 在陶瓷制备中的潜力。

2.3.5 无压烧结

无压烧结(Pressureless Sintering, PS)是一种不施加外部压力的粉末冶金工艺,通过加热将粉末材

料固结成致密的固体材料。与 HP 不同, PS 仅依赖于温度和时间来实现材料的致密化, 而非外部机械压力。在 PS 过程中, 粉末材料首先被压制成型预成型的坯体, 然后在高温下加热, 使粉末颗粒之间的原子扩散, 逐渐形成致密的固体结构。PS 的优点包括工艺简单、对设备要求较低, 适用于制备大尺寸、复杂形状的陶瓷部件^[106]。Zhang 等^[107]研究了 PS 条件下(TiZrHfVNbTa)C 高熵碳化物陶瓷的晶粒生长动力学和致密化机制, 发现在 2300 °C 下形成了具有岩盐结构的单相碳化物, 但在此温度以下, V、Zr 和 Hf 明显聚集。这与 V 元素的扩散速率较慢及 VC 在 HfC(以及 ZrC)中的溶解性相对较差有关。随着烧结温度升高, 晶粒生长机制逐渐从表面扩散转变为体积扩散, 最后转变为晶界扩散。这种变化归因于晶粒生长活化能的变化。致密化机制主要由晶格扩散中的质量传输主导, 活化能为 (839±53) kJ/mol, 固溶体的形成在致密化过程中起到重要作用。

PS 的缺点在于材料内部的孔隙难以消除, 特别是在高熔点材料或难烧结材料中, 这导致材料整体强度和韧性降低。此外, 该工艺基于高温扩散机制, 易引发晶粒生长。延长烧结时间, 晶粒粗化不仅导致力学性能劣化, 还可能诱发显著的各向异性特征。

2.4 超高温陶瓷结构调控

传统 HP 工艺在烧结过程中需同时施加高温和压力, 这限制了最终产品的尺寸和形状。随着高速飞行器等领域的迅速发展, 对极端环境下热防护材料的需求日益紧迫, 传统工艺制备的 UHTC 难以完全满足这些苛刻的要求。近年来, 研究人员围绕 UHTC 的结构调控开展了广泛研究, 包括 UHTC 纳米线、陶瓷纤维、气凝胶、多孔陶瓷等新型结构形式(图 6)^[108-111]。这些具有不同结构形态的 UHTC 展现出独特的力学性能、热物理性能以及抗氧化性能, 在极端环境应用中表现出巨大的潜力和广阔的应用前景^[13-17]。

2.4.1 超高温陶瓷纳米线

陶瓷纳米线是一种直径达到纳米级且长度远超直径的陶瓷材料。由于其微小尺寸、高比表面积, 以及独特的力学、电学、热学和光学特性, 陶瓷纳米线在众多领域中引起了广泛关注^[13]。UHTC 纳米线因其卓越的化学稳定性, 在高温氧化环境和腐蚀性介质中展现出极高的耐久性。Fu 等^[108]研究了一维 HfC 和核壳结构 HfC 纳米线(HfC_{NWs})/热解碳(PyC)的合成及其高温稳定性。结果表明, 直径为 200~300 nm 的 HfC_{NWs} 在温度达到 2100 °C 时能够保持

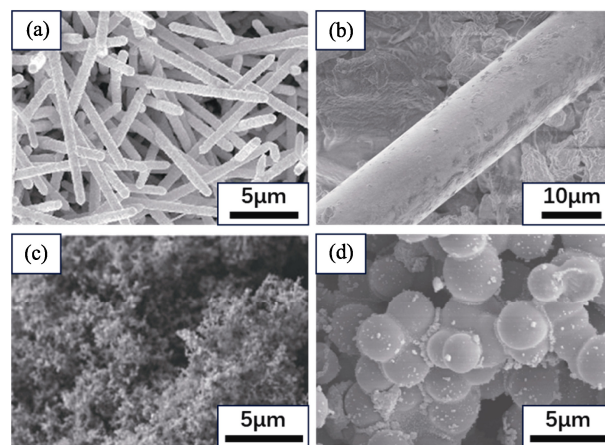


图 6 不同 UHTC 结构的 SEM 照片^[108-111]

Fig. 6 SEM images of different UHTCs' structures^[108-111]

(a) UHTC nanowires^[108]; (b) Single UHTC fiber^[109]; (c) UHTC aerogel^[110]; (d) Porous UHTC^[111]

其形态和结构的稳定性, 而引入 PyC 显著提升了 HfC_{NWs} 的高温稳定性。HfC_{NWs} 直径增大对稳定性的贡献大于 PyC 层的厚度, 而 PyC 主要影响 HfC_{NWs} 的形貌稳定性。

2.4.2 超高温陶瓷纤维

UHTC 纤维是一种能够在极高温环境下保持稳定性的先进材料, 通常由碳化物、氮化物或其他耐高温的陶瓷材料制成, 具有出色的耐热性、耐腐蚀性和机械强度。目前, UHTC 纤维的研究主要集中在制备工艺以及提升耐热性能、机械强度和耐腐蚀性, 同时降低生产成本和提高工艺的可控性。此外, 开发新的复合材料, 将 UHTC 纤维与其他材料结合形成综合性更强和功能更多样的材料也是研究热点^[112]。Cheng 等^[109]通过一锅法合成了具有 Hf-N 和 CH=CH 基团骨架的 HfC 前驱体, 该前驱体在 1500 °C 时具有 46.38%(质量分数)的高陶瓷产率。将该前驱体通过熔融纺丝、紫外固化、高温裂解处理后, 成功制备了含 Hf 陶瓷纤维, 纤维直径为 13 μm。该前驱体及其制备的含 Hf 陶瓷纤维在极端环境下应用的陶瓷基复合材料展现出广阔的应用前景。

2.4.3 超高温陶瓷气凝胶

陶瓷气凝胶是一种由陶瓷材料制成的超轻质、多孔结构材料, 具有极低的密度和极高的比表面积。相比于传统陶瓷材料, 陶瓷气凝胶的密度更低, 比表面积可达数百至数千平方米每克。凭借其较低的密度和卓越的热绝缘性能, 陶瓷气凝胶广泛应用于航天器隔热瓦、火箭喷管等高温隔热结构。尽管传统气凝胶的力学性能较弱, 但通过优化制备工艺和改进材料成分, 陶瓷气凝胶的机械强度可得到显著提升, 从而在承受外力时表现出更好的韧性和稳

定性^[110]。Wang 等^[113]采用八水合二氯化钬($\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)作为钬源, 间苯二酚-甲醛(RF)作为碳前驱体, 通过溶胶-凝胶法结合碳热还原反应制备了 HfC 气凝胶。该气凝胶的比表面积高达 $601.02 \text{ m}^2/\text{g}$, 远高于此前报道的气凝胶。此外, HfC 气凝胶在 1500°C 碳热还原后展现出低至 $0.053 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的热导率和高达 6.12 MPa 的抗压强度, 表明其在航空航天领域的高温热阻和热绝缘中具有巨大的应用潜力。

2.4.4 多孔超高温陶瓷

多孔陶瓷是一种内部含有大量孔隙结构的陶瓷材料, 兼具陶瓷材料的高硬度、耐高温、耐腐蚀等优点, 同时因其独特的孔隙结构, 还具备低密度和高比表面积等特性。这些特质使多孔陶瓷在过滤、催化、隔热、吸声等多个领域得到了广泛应用。此外, 孔隙结构还显著降低了热导率, 使多孔陶瓷成为理想的隔热材料, 适用于高温环境下的热屏障或隔热衬里^[114-115]。Li 等^[111]使用金属氯化物和糠醇(FA)作为前驱体, 通过自发泡方法制备的多孔($\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}$)C 高熵陶瓷具有分级的多孔结构(图 7), 包括 $1\sim 10 \mu\text{m}$ 的微米级孔隙和 $9\sim 12 \text{ nm}$ 的纳米级孔隙。由于独特的分级结构, 该陶瓷具有优异的抗压强度($(28.1 \pm 2) \text{ MPa}$)和极低的室温热导率($0.046 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。

2.4.5 多级超高温陶瓷

多级陶瓷是一种具有多层次、多尺度结构的先进陶瓷体系, 通过不同尺度的设计和优化形成多孔、多相或复合的微观架构, 实现性能协同强化。这种结构赋予了多级陶瓷低密度、高比表面积、良好的强度和韧性, 以及优异的热稳定性和化学稳定性。这些特质使其在轻量化材料、催化剂载体、热绝缘材料和高性能电极等领域中得到广泛应用。Wen 等^[116]通过构建亚微米孔隙结构、建立晶粒间强界面结合以及引入 9 元阳离子诱导晶格畸变, 制备了具有多尺度结构设计的多孔高熵二硼化物陶瓷(图 8)。该材料在常温下表现出 337 MPa 的抗压强度及 $0.76 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的热导率, 在 2000°C 的极端高温环境下抗压强度达到 690 MPa 。Qiu 等^[117]制备了具有多级微结构特征的 $\text{B}_4\text{C}-(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 复合陶瓷, 其中核壳结构的 $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 形成片状聚集体并均匀分布在 B_4C 基体中。该材料表现出优异的断裂韧性($(4.70 \pm 0.08) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)与抗弯强度($(633 \pm 25) \text{ MPa}$)。

3 超高温陶瓷基复合材料

UHTCMCs 结合了 UHTC 抗氧化/烧蚀的优良特性和陶瓷基复合材料强韧化的结构特征, 有效克服

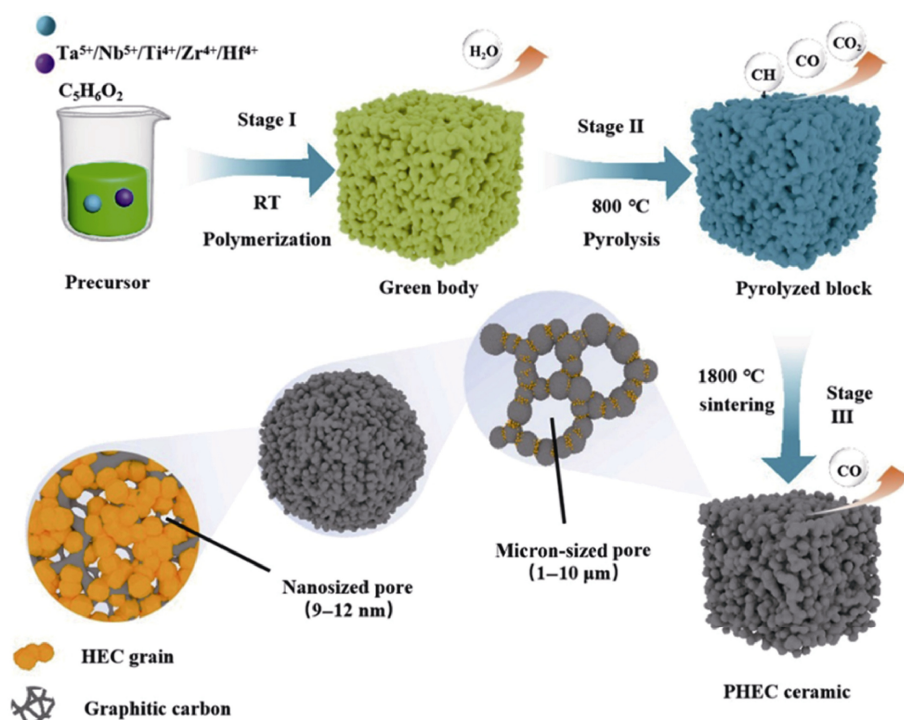
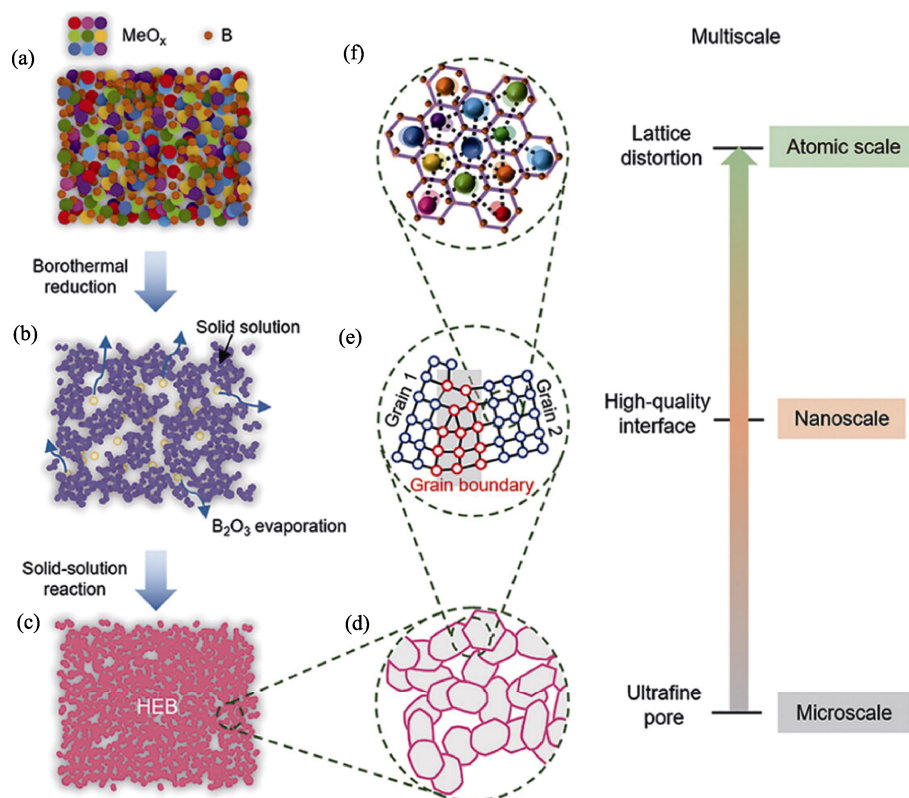


图 7 多孔高熵陶瓷的孔形成过程示意图^[111]

Fig. 7 Schematic diagram of pore formation process in porous high entropy ceramics^[111]

图 8 高熵多孔陶瓷多尺度设计示意图^[116]Fig. 8 Schematic diagram of the multiscale design for porous high entropy ceramics^[116]

(a) Uniform mixture of the original powders; (b) Formation of solid solution using the ultrafast high-temperature synthesis (UHTS) apparatus; (c) Formation of single-phase samples using the UHTS apparatus; (d-f) Multiscale design involving features of (d) ultrafine pore, (e) high-quality interface, and (f) lattice distortion

了 UHTC 的固有脆性和较差的抗热震性能, 展示出优异的耐高温、抗烧蚀、性能可设计等特性。本节将介绍 UHTCMCs 的制备方法、抗氧化/烧蚀性能及机理。

3.1 超高温陶瓷基复合材料的制备技术

3.1.1 前驱体浸渍裂解

前驱体浸渍裂解(Precursor Infiltration and Pyrolysis, PIP)是一种基于聚合物转化陶瓷(Polymer Derived Ceramic, PDC)的技术。在制备过程中, 纤维预制体首先通过低黏度的液态前驱体进行浸渍渗透, 随后经高温裂解使前驱体转化为陶瓷基体。该浸渍-裂解过程需要重复进行, 直至达到所需陶瓷基体量或复合材料不再发生明显增重。常用的陶瓷前驱体包括用来制备 SiC、SiCN(O)和 SiOC 基复合材料的聚碳硅烷(Polycarbosilane, PCS)、聚硅氮烷和聚硅氧烷等。近年来, 随着应用需求的不断增加, 新型 UHTC 前驱体如 ZrC^[118]、ZrB₂^[119]、HfC/HfN^[120]等的开发, 进一步拓宽了 PIP 工艺的应用范围^[121]。Zou 等^[122]通过 PIP 法制备了综合性能优异的 C_f/Ta₄HfC₅-SiC 复合材料, 气孔率为 10.62%, 抗弯强度和断裂韧性分别为 339 MPa 和 11.56 MPa·m^{1/2}。PIP 的加工温度低于其他技术, 能够避免纤维损伤,

且制造构件几近成型, 可以减少后续加工过程。同时能够通过设计前驱体分子和调控裂解温度来调节基体微观结构。但 PIP 制备过程中会释放气体, 导致最终制备的材料气孔率较高, 且受限于陶瓷前驱体产率等, 制备周期相对较长。

3.1.2 化学气相渗透/沉积

化学气相渗透/沉积(Cheical Vapor Infiltration/Deposition, CVI/CVD)是一种基于反应气体在高温环境中扩散至纤维预制体孔隙中, 并通过原位反应合成陶瓷基体的技术(图 9)^[4]。该工艺涉及复杂的热力学和动力学过程, 关键参数包含温度、压力、反应气体比例等。目前, 此技术已被广泛应用于界面相沉积以及 C、SiC 基体的制备, 并成功拓展至 UHTC 体系的沉积(HfC、ZrC 和 ZrB₂ 等)^[3, 123]。CVI/CVD 工艺能够制备纯度高、结晶良好的陶瓷基体, 并且在制备过程中对纤维损伤较小, 但由于设备复杂, 制备成本高、周期长。此外, 该工艺在 Hf、Zr 和 Ta 基等高熔点陶瓷的沉积深度方面存在局限性, 现阶段主要应用于纤维表面改性及 UHTC 涂层的制备。为突破 CVI/CVD 工艺瓶颈, 研究者们普遍采用 CVI/CVD 与 PIP 等其他工艺的协同策略来制备 UHTCMCs。Liu 等^[124]采用两步 CVI 方法制备具有

SiC-ZrC-SiC 涂层的 C/SiC 复合材料, 经过燃烧风洞 (1800 °C, 5 min) 氧化后, 复合材料仍保持其原始抗拉强度的 84%。Cai 等^[125]结合 CVI 和 PIP 工艺制备了 $C_f/(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C$ -SiC 高熵陶瓷基复合材料, 抗弯强度和断裂韧性分别为 322 MPa 和 $8.24 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

3.1.3 反应熔渗

反应熔渗(Reactive Melt Infiltration, RMI)是一种基于熔融金属或合金在纤维预制体中毛细渗透, 并通过原位反应合成高熔点致密基体的制备方法。在熔融浸渗过程中, 金属液体会与预制体中的碳源或硼源发生原位反应, 生成碳化物或硼化物基体^[126]。RMI 法能够消除预制体中几乎所有的孔隙,

所制备的材料致密度较高, 气孔率通常小于 10%^[4]。与 PIP 和 CVI 等技术相比, RMI 具有效率高和成本低的优势。但在熔体浸渗过程中, 含有过渡金属的熔体对纤维的侵蚀性很强, 过量金属/合金残留在基体中会降低材料的高温力学性能、抗氧化性能和抗烧蚀性能等, 并提升材料整体密度^[127-128]。因此, 优化界面结构和 RMI 动力学对于增强 RMI 制备的 UHTCMCs 力学性能至关重要^[129]。Ni 等^[130]首先通过溶胶-凝胶工艺制备出纳米多孔 C_f/ZrC -C 预制体, 并在碳纤维周围形成 ZrC 层, 随后采用 RMI 技术制备出 C_f/ZrC -SiC 预制体。其中, ZrC 层可以在一定程度上保护纤维和界面相免受高温 Si 熔体侵蚀。

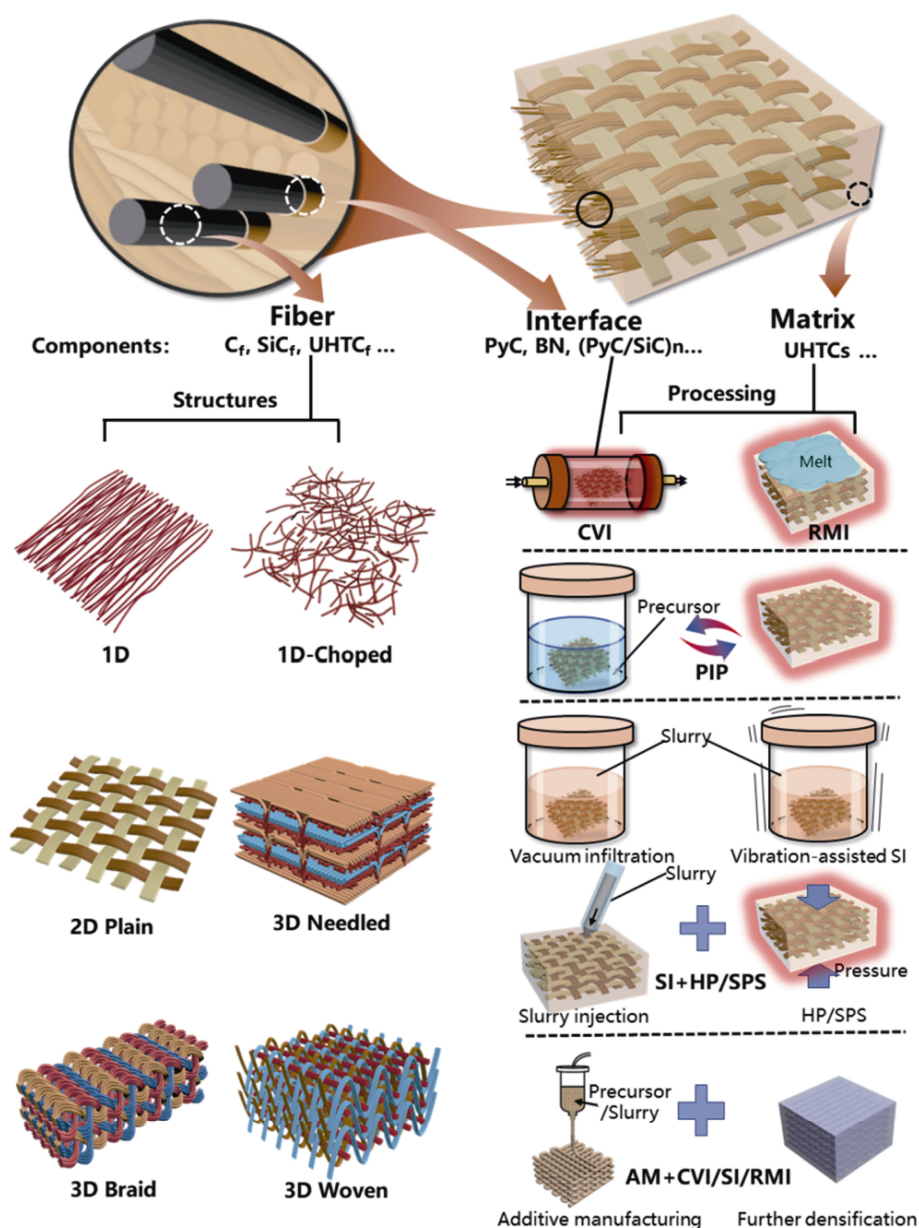


图 9 UHTCMCs 的组成结构和制备工艺示意图^[4]

Fig. 9 Schematic diagram of composition and preparation methods of UHTCMCs^[4]

3.1.4 浆料浸渍

浆料浸渍(Slurry Infiltration, SI)是一种通过混合浆料浸渍向纤维预制体中引入陶瓷粉体的制备方法。浆料可包含一种或多种不同成分,如 SiC、UHTC 粉体或其先驱体等。由于陶瓷颗粒的尺寸相对纤维束内孔径较大,陶瓷粉体容易被纤维束阻挡,使其在预制体中的渗透性较差,尤其是在大尺寸、高体积分数的纤维预制体中。因此,SI 制备的复合材料通常需要进一步致密化,并且其基体区域的相分布往往不均匀。例如,Chen 等^[131]向二维纤维布中浸渍 ZrB₂ 浆料后,再通过 PIP 工艺引入 SiC,最终导致 ZrB₂ 集中在束间区域, SiC 主要集中在束内区域,降低了纤维束和基体之间的层间结合强度,易于产生热失配。经 HP 或 SPS 进一步致密化后,复合材料能够获得更高的密度和更低的孔隙率^[132]。但在 HP 或 SPS 工艺中,高温高压环境(通常可达 1900 °C 和 40 MPa)会诱发纤维与氧化物杂质发生化学腐蚀,导致纤维与基体之间形成过强黏结,进而降低复合材料的抗弯强度和断裂韧性^[133]。另一方面,当烧结温度和压力过高时,复合材料内部会出现显著残余应力,这些残余应力在高温下释放,从而改善复合材料的力学性能^[134]。此外,陶瓷基体的晶界在高温下趋于滑动,可能引起复合材料的塑性变形^[135]。在传统真空 SI 的基础上,结合浆料注射法在纤维增强体中引入高均匀性陶瓷基体,能够有效提高基体致密度^[136-138]。Hu 等^[132]采用新型振动辅助 SI 和 1450 °C 低温热压技术,在 3D 针刺碳纤维中成功引入了分布高度均匀的 ZrB₂-SiC 复合材料。

3.1.5 增材制造

增材制造(Additive Manufacturing, AM),也被称为 3D 打印,是指通过计算机控制物料逐层叠加制备材料的技术。根据打印前原料的形态,主要分为粉体打印和浆料打印两类^[12, 139]。Lu 等^[140-141]利用直接墨水书写(Direct Ink Writing, DIW)结合 RMI 技术,制备了短切碳纤维增强 C_{sf}/ZrB₂-SiC 复合材料,定向短碳纤维的骨架在高温烧蚀条件下提供了有效热扩散通道。Mei 等^[142]通过直接加热、挤压和打印陶瓷先驱体,制备了内部含有连续纤维的复杂陶瓷结构,但样品在热解后会存在少量线性收缩,且 CVI 致密化后抗弯强度仅为 120 MPa。从理论上讲,该技术可以直接通过 3D 打印生成材料结构,几乎不需要后续加工,从而简化了生产过程,但存在许多尚未解决的问题。

各类制备技术在实现 UHTCMCs 致密化、调控组分分布与界面结构方面发挥着核心作用。制备过

程中形成的微观结构直接决定了材料的关键服役性能。纤维与陶瓷基体的热膨胀系数(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)差异较大,在复合材料的制备过程中易产生残余应力和裂纹。在制备过程中通过工艺参数优化或引入特定的结构设计,是缓解此类问题、改善热学匹配性的关键途径。Chen 等^[143]通过在 C/ZrC 中设计多孔 SiC 涂层有效减轻了 C 纤维与 ZrC 基体之间的 CTE 失配和热应力,显著提高了复合材料的力学性能。此外,通过制备工艺实现 SiC 等特定第二相的均匀引入与分布,也是调控复合材料整体热学性能的有效手段^[144]。深入理解性能及其与微观结构的关系,不仅是评估制备工艺效果的关键,也是未来材料设计与工艺优化的方向。

3.2 抗氧化/烧蚀性能与机理

UHTCMCs 的核心特征在于其卓越的抗氧化/烧蚀能力,深入分析材料在氧化烧蚀条件下的损伤行为与机理对其应用具有重要意义。抗烧蚀性能的考核温度通常高于抗氧化性能的测试温度,一般高于 2000 °C。为了模拟材料在实际服役环境中面临的高温、氧化性、气流冲刷及高能粒子撞击等极端条件,通常采用氧乙炔火焰、氧丙烷火焰、等离子体焰以及电弧风洞等技术手段评估研发阶段的材料的烧蚀性能^[3]。

在氧化烧蚀过程中,UHTCMCs 表面形成氧化层是其抗氧化/烧蚀特性的关键。由于烧蚀过程伴随着氧化作用的侵蚀,深入理解材料的烧蚀机制首先需要阐明其氧化机制。硼化物基体和碳化物基体的 UHTCMCs 在氧化行为上略有不同。以 Zr 基 UHTCMCs 为例,Tang 等^[145]对 C_f/ZrB₂-SiC 复合材料的研究表明,在低于 1000 °C 的氧化条件下,ZrB₂ 基体会转化为 B₂O₃ 玻璃相。该相因其流动性可有效填补裂纹与孔隙,阻止氧气进一步渗透。但当氧化温度升至 1000~1200 °C 范围内时,B₂O₃ 快速挥发会破坏氧化层的完整性,导致材料遭受显著的氧化损伤。在 1200 °C 以上, SiC 剧烈氧化生成低黏度 SiO₂ 玻璃相,持续为材料提供玻璃相填充。因此,在 1200~1400 °C 范围内,该材料仍能保持优异的抗氧化性能^[145-146]。ZrC-SiC 基 UHTCMCs 与 ZrB₂-SiC 基 UHTCMCs 在氧化损伤机制上存在相似性,但前者在氧化过程中生成 CO、CO₂ 且缺乏 B₂O₃ 玻璃相,导致在 1200 °C 以下形成的氧化层孔隙较多,从而影响了抗氧化性能,表现略逊于 ZrB₂-SiC 基复合材料^[133]。

在 UHTCMCs 的抗烧蚀机制中,形成高熔点氧化物保护层是关键^[147-148]。Ta₂O₅ 的熔点(1872 °C)

远低于 ZrO_2 和 HfO_2 , 因此在超过 $2000\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温环境中, Ta 基复合材料的抗烧蚀性能相对逊色于 Zr 基与 Hf 基复合材料。同时, HfO_2 熔点高于 ZrO_2 , 使得 Hf 基 UHTCMCs 的抗烧蚀性能优于 Zr 基 UHTCMCs, 且 HfB_2 相较于 HfC 展现出更优的抗烧蚀能力^[149]。与抗氧化策略类似, UHTCMCs 同样依赖玻璃相来修补氧化层中的裂痕与孔隙。在极端烧蚀环境中, 高温与气流冲刷剧烈, 硼化物基 UHTCMCs 产生的 B_2O_3 因剧烈挥发而无法保持稳定, 仅在氧化层底部及烧蚀边缘保留少量未挥发 B_2O_3 , 但此挥发过程能够有效分散热量, 减轻烧蚀热累积, 间接保护材料。另一方面, 基体中的 SiC 氧化后生成的 SiO_2 玻璃相显著增强了 UHTCMCs 在中高温区间的抗烧蚀性能。但在更高温度下, 过量 SiC 氧化生成的 SiO_2 玻璃相降低了氧化层黏度, 使得氧化层在高速气流冲击下易于剥落, 丧失保护效能。此时, UHTC 基体氧化产生的高熔点氧化物能够通过构建网状结构以稳固玻璃相, 并提升氧化层黏度^[150]。因此, UHTC 与 SiC 的协同作用对于维持材料的整体抗烧蚀性能至关重要。

UHTCMCs 基体改性是进一步提升材料抗烧蚀性能的有效策略。稀土硼化物、氧化物, 如 LaB_2 、 La_2O_3 和 Y_2O_3 等常作为改性添加剂来抑制玻璃相挥发。 La_2O_3 可与 ZrO_2 反应生成高熔点的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 增加氧化层黏度, 但当温度高于 $2500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 会分解失效^[149]。Luo 等^[151]通过添加 Y_2O_3 对 $\text{C}_f/\text{SiC-ZrC}$ 复合材料进行改性, 在烧蚀过程中, SiO_2 与 Y_2O_3 的反应相对迟缓, 导致 SiO_2 玻璃相大量挥发, 最终在多孔氧化层中仅留下 Y_2O_3 与 ZrO_2 , 加速了材料的烧蚀损伤。Chen 等^[152]使用 Y_2O_3 对 $\text{C}_f/\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 进行改性, 在烧蚀后形成了核-壳结构的 $t\text{-Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Y-Si-O}$ 纳米晶均匀弥散镶嵌的致密烧蚀层(图 10), 材料在 $2500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 300 s 条件下重复烧蚀 10 次后几乎没有损伤。Zeng 等^[153]在 $\text{C}_f/\text{C-SiC-ZrC}$ 复合材料中添加 TiC 并研究其烧蚀行为。结果显示, $\text{C}_f/\text{C-SiC-ZrC-TiC}$ 复合材料的抗烧蚀性能明显优于 $\text{C}_f/\text{C-SiC}$ 及 $\text{C}_f/\text{C-TiC}$ 复合材料。这主要是因为, 在 $2500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧蚀条件下, 复合材料表面形成了高黏度的 $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$, 随着 SiO_2 的持续挥发, 富 Ti 氧化物从玻璃相中析出, 提高了氧化层的黏度,

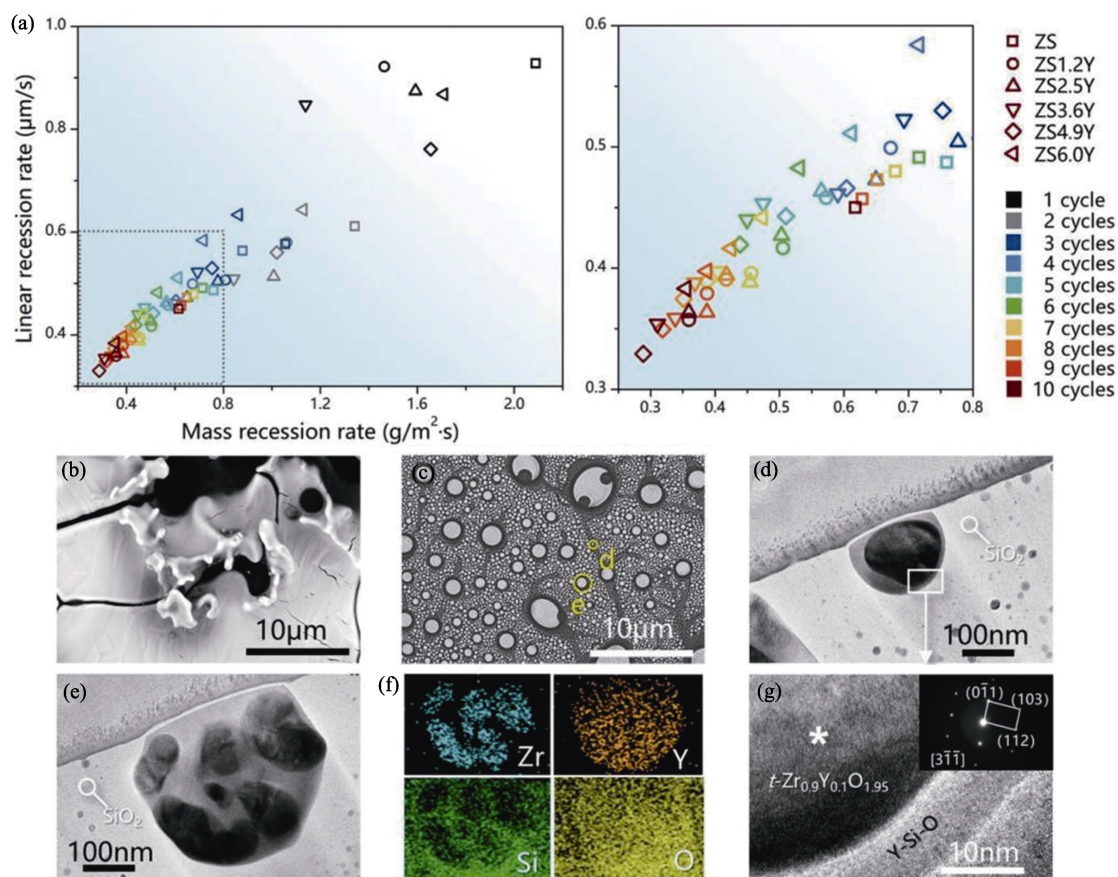


图 10 $\text{C}_f/\text{ZrB}_2\text{-SiC-Y}_2\text{O}_3$ 复合材料在 $2500\text{ }^\circ\text{C}/300\text{ s}$ 条件下的多循环烧蚀行为和微观结构^[152]

Fig. 10 Multi-cycle ablation behavior and microstructure of the $\text{C}_f/\text{ZrB}_2\text{-SiC-Y}_2\text{O}_3$ composites at $2500\text{ }^\circ\text{C}/300\text{ s}$ ^[152]

(a) Ablation recession rates of samples after each ablation cycle; (b) Oxides layer surface of ZS ablated after the 10th cycle; (c) Oxides layer surface of ZS4.9Y ablated after the 10th cycle; (d-g) TEM images of the $t\text{-Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-Y-Si-O}$ core shell and agglomerated particles structure

增强了其防护作用。近年来,高熵陶瓷的兴起也为 UHTCMCs 组分设计提供了新思路^[154-155]。Cai 等^[125]制备了 $C_f/(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C-SiC$ 高熵 UHTCMCs,其烧蚀产物主要为氧化物固溶体形成的复合氧化层,多元素的协同作用提高了氧化层在高温下的稳定性和阻氧性。

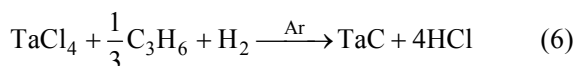
4 超高温陶瓷改性碳/碳复合材料

UHTCs-C/C 是一种将具有低密度(理论密度小于 2.2 g/cm^3)且优异高温力学性能^[7,9]的 C/C 复合材料与具有优异高温抗氧化性能 UHTC 结合而成的复合材料,旨在同时赋予 UHTC 结构材料轻量化、高温抗氧化/烧蚀和抗热冲击等综合性能。UHTC 可通过气相前驱体、液相前驱体、固相颗粒以及“固-液”和“固-气”等基体改性方式引入多孔 C/C 复合材料。本节将详细介绍 UHTCs-C/C 的基体改性技术、抗氧化/烧蚀体系及其性能。

4.1 基体改性方法

4.1.1 化学气相渗透法

CVI 法是在低压高温环境下将反应气体通入反应室,利用压力差使气体扩散进入多孔 C/C 复合材料并发生化学反应,形成 UHTCs-C/C^[3]。CVI 工艺的优点包括:(1)制备温度低,材料内部残余热应力小,纤维强度保持率高;(2)可以实现陶瓷相成分的纳米尺度调控,具有高纯度和良好的微观结构设计;(3)无需外界压力,纤维预制体不承受机械应力;(4)净尺寸成型,适用于大尺寸和复杂结构的陶瓷改性 C/C 构件。CVI 工艺的缺点包括:(1)低压沉积环境对设备气密性要求高;(2)沉积效率较低,前驱体浪费严重,导致生产成本增加;(3)复合材料内外部的沉积速率差异容易导致密度不均匀;(4)气体副产物腐蚀性强,容易引起环境污染和设备腐蚀。多孔 C/C 纤维预制体由于外层反应气体浓度较高且与反应气体最先接触,沉积时表面沉积速率高而出现“结壳”现象。因此,在沉积过程中,反应室内往往需要保持低压,并将气体反应浓度控制在较低水平^[156]。常用前驱体如 $TaCl_4$ 和 $ZrCl_4$ 分解形成 TaC 和 ZrC 陶瓷的反应式如下^[157-158]。

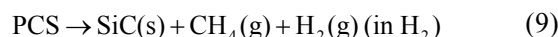


王雅雷等^[157, 159]以 $TaCl_5$ -Ar- C_3H_6 - H_2 和 $MTS(CH_3SiCl_3)$ - H_2 -Ar 为原料,采用 CVI 技术制备了 C/C-SiC-TaC 复合材料。研究发现,与 C/C-TaC

复合材料相比,改性后复合材料的弯曲强度和断裂韧性显著提高,C/C-SiC-TaC 复合材料平均弯曲强度达到 522 MPa,断裂位移达到 1.19 mm。

4.1.2 前驱体浸渍裂解法

PIP 法是将陶瓷的液态前驱体在真空或压力辅助下引入 C/C 复合材料内部,反复浸渍后再利用高温热处理使前驱体裂解转化为陶瓷,形成 UHTCs-C/C^[160]。PIP 工艺的优点包括:(1)制备工艺简单;(2)制备的陶瓷相在 C/C 复合材料中纯度高且分布均匀;(3)陶瓷相前驱体分子可按需设计;(4)适用于复杂结构和大尺寸构件的净尺寸成型。PIP 工艺的缺点包括:(1)前驱体价格高且陶瓷产率低(小于 40%),需要进行多次浸渍-高温裂解循环;(2)陶瓷相之间结合强度低,导致复合材料的力学性能不足;(3)前驱体溶液一般具有毒性。目前用于 PIP 技术制备的陶瓷包括 SiC ^[160]、 ZrC ^[161]、复相陶瓷^[162]和多元固溶体陶瓷^[163]等体系。其中,常用前驱体 PCS 分解形成 SiC 陶瓷的反应式如下:



近年来,随着新型前驱体的研制,如 ZrC 前驱体 $Zr(OC_4H_9)_4$ ^[164]和 $Zr(OC_3H_7)_4$ 、 TiC 前驱体 $Ti(OC_3H_7)_4$ ^[165]、 ZrC/ZrB_2 前驱体 $Cp_2Zr(CH=CH_2)_2$ ^[166]、 HfB_2 前驱体 $Hf(BH_4)_4$ ^[167]、 TaC 前驱体聚钽氧烷 (Polytantaloxane, PTO)^[168]等,基于 PIP 工艺制备的 UHTCs-C/C 正日益趋于多样化^[169]。Miao 等^[170]以金属醇盐混合前驱体为原料,采用 PIP 技术制备了 (Hf-Ta-Zr)C 改性 C/C 复合材料,并采用 CVI 技术进行致密化,其制备过程如图 11(a)所示。纤维断裂形貌显示,与 C/C 复合材料相比(图 11(b)^[171]),C/C-(Hf-Ta-Zr)C 复合材料纤维周围均匀分布了 (Hf-Ta-Zr)C 陶瓷(图 11(c)),其弯曲强度和模量分别为 219.34 MPa 和 24.82 GPa。

4.1.3 反应熔渗法

RMI 法是利用毛细管力将熔融金属或合金渗入多孔 C/C 复合材料,并通过内部化学反应形成 UHTCs-C/C。RMI 工艺的优点包括:(1)制备时间短且成本较低;(2)在常压或真空环境下进行,无需外界压力;(3)适用于复杂结构及大尺寸 C/C 构件的净尺寸成型。RMI 工艺的缺点包括:(1)制备温度较高,可能损伤纤维的强度,降低复合材料的力学性能和断裂韧性;(2)熔渗后会残留一定的金属,从而影响复合材料的高温力学性能。通过 RMI 工艺制备 ZrC 和 HfC 改性 C/C 复合材料一般可以基于如下化学反应实现^[12]。

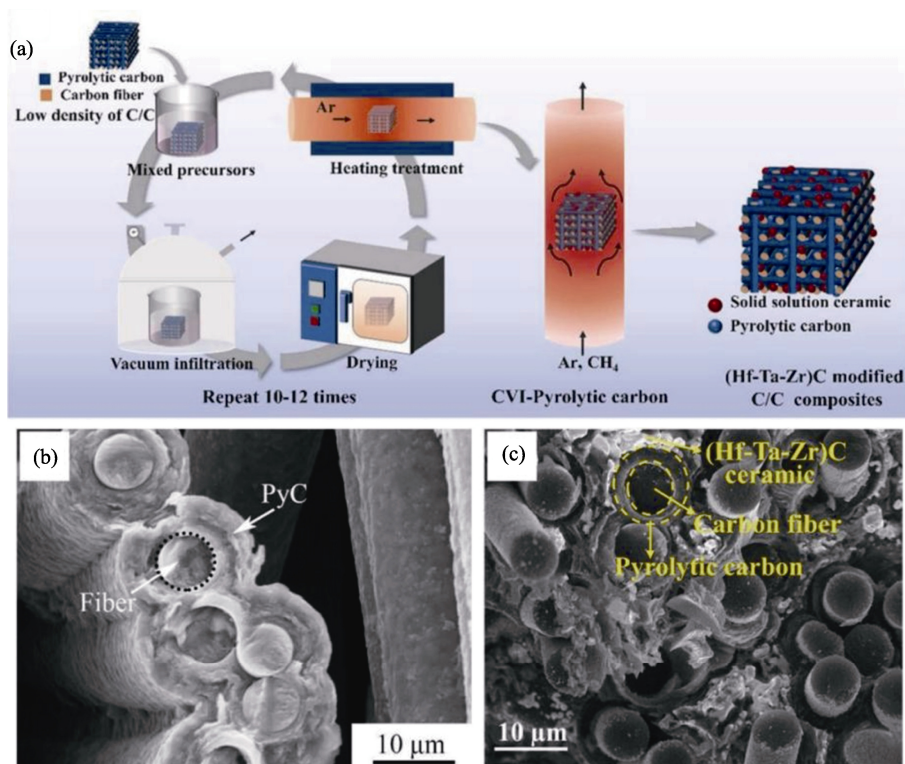
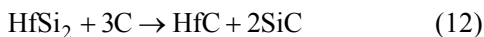
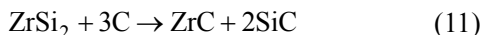
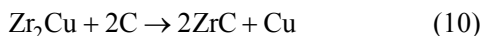


图 11 (a) C/C-(Hf-Ta-Zr)C 复合材料制备过程示意图^[170]; (b) C/C 复合材料^[171]和 (c) C/C-(Hf-Ta-Zr)C 复合材料^[170]的纤维断裂形貌

Fig. 11 (a) Schematic diagram of fabrication process of C/C-(Hf-Ta-Zr)C composite^[170]; (b, c) Fracture morphologies of (b) C/C composite^[171] and (c) C/C-(Hf-Ta-Zr)C composite^[170]



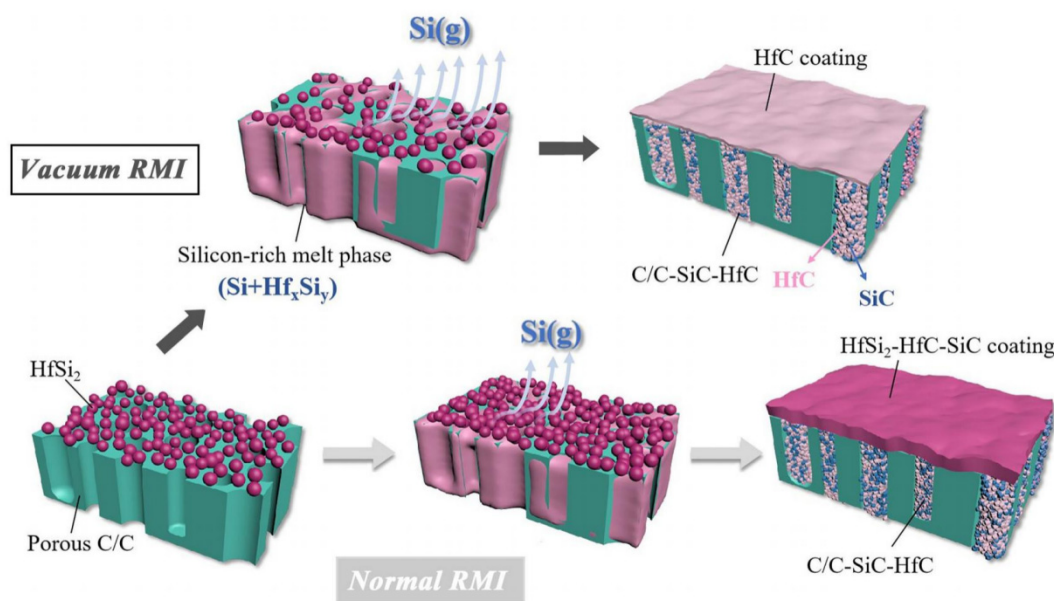
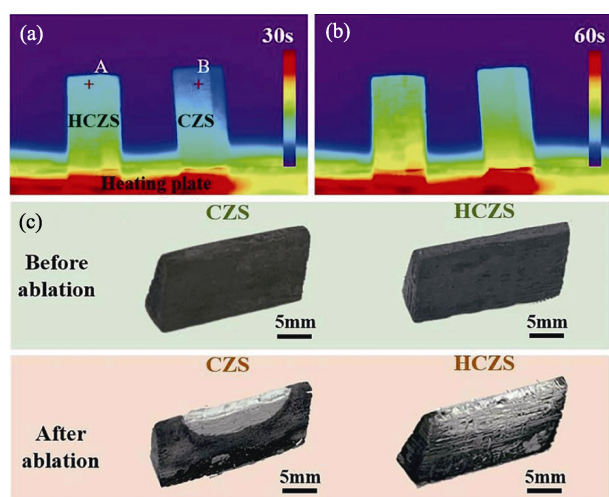
目前, 关于 RMI 技术的研究主要集中于合金成分体系筛选(Si、Ti、Zr、Nb、Hf、Ta 和 W 等)和制备工艺优化(合金状态、预制体结构、环境温度压力等)^[172]。Fitzer 等^[173]在真空中以液相渗硅方法制备 C/C-SiC 复合材料, 其制备过程中, 熔融硅与碳基体发生化学反应生成 SiC 陶瓷基体^[174]。部分熔融硅与裸露的碳纤维发生反应, 导致纤维力学性能降低。部分研究者建议采用硅合金代替纯硅进行熔渗, 以消除残留硅对复合材料高温力学性能的影响, 并显著提高其抗氧化性能^[175]。Liu 等^[176]在真空与常压环境下分别采用 RMI 技术制备 HfC-SiC 改性 C/C 复合材料, 反应过程如图 12 所示。研究发现, 常压 RMI 工艺制备的改性 C/C 复合材料表面 HfC 陶瓷层中容易保留更多的 HfSi₂ 和 SiC 相, 并在 4.2 MW/m² 氧乙炔烧蚀环境下表现出更为优异的烧蚀防护性能(线烧蚀率-1.5 μm/s)。

4.1.4 “固-液”或“固-气”组合工艺

在高温制备过程中, UHTCs-C/C 纤维损伤是制

约大尺寸 UHTC 改性 C/C 构件应用的关键问题。基于传统的液相渗积和气相沉积工艺, 李贺军团队创新性地发展了“固-液”或“固-气”组合工艺^[177-180], 其中“固”指通过真空抽滤或压力浸渍的方式将固相 UHTC 粉体颗粒直接引入多孔 C/C 复合材料, 而“液”和“气”分别是 RMI 和气相渗硅/CVD。“固-液”或“固-气”组合工艺的优点包括: (1)陶瓷相引入效率高, 成本较低; (2)陶瓷相可以按需设计; (3)适用于复杂结构和大尺寸 C/C 构件的净尺寸成型。“固-液”或“固-气”组合工艺的缺点为: (1)陶瓷相难以有效引入 C/C 内部; (2)陶瓷相过量易导致表面封孔, 阻碍后续沉积或渗积过程, 难以实现复合材料的有效致密化。

李鑫港^[177]研究了通过真空抽滤工艺向多孔 C/C 复合材料中引入 ZrB₂ 陶瓷粉体的情况, 发现当抽滤次数达到 4 次时, 试样内孔隙几乎完全填充, 达到最大增重。其中, 当粉体抽滤深度达到 15 mm 左右时, 中心区域陶瓷引入量仅有表层的 54%。雷新英^[178]结合真空抽滤和 CVD 工艺分别向普通 C/C 复合材料和高导热 C/C 复合材料(HTC-C/C)中引入 ZrB₂ 和 SiC, 并测试其导热及抗烧蚀性能(2.4 MW/m², 60 s)。

图 12 真空与常压环境下 RMI 反应过程示意图^[176]Fig. 12 Schematic diagram of RMI reactive process under vacuum and normal pressure conditions^[176]图 13 (a, b) C/C-ZrB₂-SiC 和 HTC-C/C-ZrB₂-SiC 复合材料加热(a) 30 和(b) 60 s 时的热成像图; (c) 烧蚀前后 C/C-ZrB₂-SiC 和 HTC-C/C-ZrB₂-SiC 复合材料的光学照片^[178]Fig. 13 (a, b) Thermal imaging of C/C-ZrB₂-SiC and HTC-C/C-ZrB₂-SiC composites with heat-treatment for (a) 30 and (b) 60 s; (c) Optical images of C/C-ZrB₂-SiC and HTC-C/C-ZrB₂-SiC composites before and after ablation^[178]

研究发现,在相同加热环境下,HTC-C/C-ZrB₂-SiC 复合材料升温速率更快(图 13(a, b)),说明其具有更优异的导热性能;相比于 C/C-ZrB₂-SiC 复合材料,HTC-C/C-ZrB₂-SiC 复合材料烧蚀时表面温度降低约 385 °C,质量烧蚀率和线烧蚀率分别降低 15%和 53%(图 13(c))。

4.2 抗氧化/烧蚀防护体系及性能

自 21 世纪以来,以 UHTCs-C/C 为代表的非烧蚀型热防护系统得到了快速发展。关于 UHTC 改性

体系的研究主要集中在成分结构设计与制备以及模拟服役环境的优化改进等方面。从防热模式上看^[181],UHTCs-C/C 主要通过 UHTC 高温氧化烧蚀形成覆盖材料表面的致密氧化膜,抑制碳材料氧化烧蚀损耗,从而在一定时间内保持高速飞行器气动外形不变。从防护体系上看,UHTCs-C/C 通常要满足以下条件:(1)UHTC 与 C/C 复合材料的物理和化学相容性好;(2)氧化膜具有低的氧渗透率;(3)UHTC 对氧化不起催化作用;(4)UHTC 对 C/C 复合材料的机械性能影响较小^[182]。从防护性能上看,UHTCs-C/C 的服役环境温度通常在 2000 °C 以上,并需要承受腐蚀性或氧化性气体的高速冲刷。目前已逐渐开发出氧乙炔烧蚀^[178]、等离子烧蚀^[183]、激光烧蚀^[184]、等离子电弧风洞^[185]以及固体火箭发动机羽流冲蚀^[186]等测试考核方法来模拟真实服役环境。

4.2.1 ZrC/ZrB₂-SiC 复相陶瓷改性 C/C 复合材料

ZrC 与 ZrB₂ 具有相似的熔点和氧化膜稳定性,其稳定氧化产物 ZrO₂ 熔点高达 2700 °C,热导率约为 2.3 W·m⁻¹·K⁻¹,但因其烧结阻力大,通常呈现多孔特征,无法有效阻止氧的渗透。通过引入 SiC 相形成 ZrC/ZrB₂-SiC 复相陶瓷后^[187-188],具有较低熔点和较高氧扩散系数的 SiO₂ 可以显著拓宽 ZrC/ZrB₂ 改性 C/C 复合材料的防护温区,并提升其抗氧化/烧蚀性能。

Feng 等^[189]和 Li 等^[190]结合热梯度 CVI(TCVI)和 PIP 工艺制备了 C/C-ZrC-SiC 复合材料。研究发现,有机前驱体在浸渍过程中能够有效渗入纤维束

的间隙,并在裂解后均匀分布在基体中。当基体中 SiC 与 ZrC 质量比为 1:1.5 时, C/C-ZrC-SiC 复合材料具有良好的力学性能((201 ± 20) MPa)及抗烧蚀性能(3000°C , 120 s, 0.012 mm/s)。赵志刚^[191]采用 RMI 技术制备的 C/C-ZrC-SiC 复合材料经过热流密度为 2.4 MW/m^2 的氧乙炔烧蚀后,烧蚀表面形成了“岛状” ZrO_2 和 SiO_2 氧化膜,其质量烧蚀率和线烧蚀率(0.46 mg/s , $0.5\text{ }\mu\text{m/s}$)较 C/C-SiC(1.39 mg/s , $1.2\text{ }\mu\text{m/s}$)分别降低 66.9%和 58.3%,较纯 C/C 复合材料(1.98 mg/s , $4.3\text{ }\mu\text{m/s}$)分别降低了 76.8%和 88.4%。Walker 等^[192]采用 PIP 技术制备的 C/C-ZrB₂-SiC 复合材料经热重测试(1600°C , 800 s)后,其失重率小于 10%,而纯 C/C 复合材料几乎失重 100%。研究发现, C/C-ZrB₂-SiC 复合材料表面在氧化过程中形成了能自愈合的 ZrO_2 - SiO_2 膜,从而显著提高了材料的抗氧化性能。

为提升 ZrC/ZrB₂ 改性 C/C 复合材料的力学性能与抗烧蚀性能,研究人员提出 SiC 相以一维纳米线形式与 ZrC/ZrB₂ 陶瓷复合的思路。刘跃^[171]采用溶胶-凝胶法结合 RMI 工艺制备出 SiC 纳米线增强 C/C-SiC-ZrB₂ 复合材料,其弯曲强度达到 135 MPa,且在 4.2 MW/m^2 氧乙炔烧蚀环境中线烧蚀率为 $7.4\text{ }\mu\text{m/s}$,相较于 C/C-SiC-ZrB₂(110 MPa, $13.5\text{ }\mu\text{m/s}$)、C/C-SiC(105 MPa, $35.2\text{ }\mu\text{m/s}$)和纯 C/C(80 MPa, $43.4\text{ }\mu\text{m/s}$)复合材料,弯曲强度分别提高 22.7%、28.6%和 68.8%,线烧蚀率分别降低 45.2%、79.0%和 82.9%。引入 SiC 纳米线能够在 RMI 制备 ZrC/ZrB₂ 陶瓷过程中细化晶粒尺寸,并形成 ZrO_2 - SiO_2 保护层,在提升陶瓷基体强度的同时改善复合材料的抗烧蚀性能(图 14)。

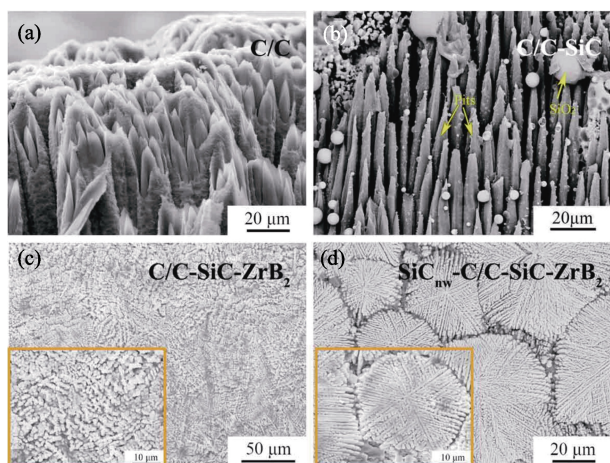


图 14 (a)纯 C/C、(b)C/C-SiC、(c)C/C-SiC-ZrB₂ 和(d)SiC 纳米线(SiC_{nw})增强 C/C-SiC-ZrB₂ 复合材料烧蚀后表面中心区的形貌^[171]

Fig. 14 SEM images of surface center ablation region of (a) pure C/C, (b) C/C-SiC, (c) C/C-SiC-ZrB₂ and (d) SiC_{nw}-C/C-SiC-ZrB₂ composites^[171]

4.2.2 HfC/HfB₂-SiC 复相陶瓷改性 C/C 复合材料

HfC/HfB₂-SiC 和 ZrC/ZrB₂-SiC 体系均在超高温材料领域中备受关注,其氧化产物 HfO₂ 与 ZrO₂ 相似,具有高熔点和相对较低的蒸气压。由于 HfO₂ 的熔点(2800°C)比 ZrO₂ 略高, Hf 基 UHTC 复合材料通常具备比 Zr 基 UHTC 复合材料更高的服役温度和耐温能力。

Yan 等^[193]采用 PIP 技术制备了 C/C-SiC-HfC 复合材料,经过 4.2 MW/m^2 氧乙炔烧蚀 120 s 后,其线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 $9.1 \times 10^{-4}\text{ mm/s}$ 和 $1.30 \times 10^{-3}\text{ g/s}$,仅为 C/C-SiC 复合材料的 16%和 6%,室温三点弯曲力学性能达到 299.8 MPa。在此基础上, Lu 等^[194]采用 PIP 技术制备了 C/C-SiC-HfC-ZrC 复合材料(HfC-SiC 与 ZrC-SiC 的质量比为 1:2),经 2.4 MW/m^2 氧乙炔环境烧蚀 120 s 后,其质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 -0.151 mg/s 和 $0.225\text{ }\mu\text{m/s}$ 。Li 等^[195]采用 PIP 技术制备了具有不同 SiC 含量的 C/C-SiC-HfC 复合材料,并分别在 2.4 和 4.2 MW/m^2 氧乙炔烧蚀环境下进行测试。结果表明,在小流量环境中, HfC 与 SiC 体积比为 0.74 的复合材料的线烧蚀率最低($0.6\text{ }\mu\text{m/s}$);而在大流量环境中, HfC 与 SiC 体积比为 1.10 的复合材料表现出最低的线烧蚀率($1.03\text{ }\mu\text{m/s}$)。研究认为,较低的热通量下添加相对较多的 SiC 有利于提升氧化膜的阻氧性能,但在更极端的环境中,过多的低熔点成分对氧化膜的完整性有负面影响。Chen 等^[196]采用 RMI 技术制备了具有不同 HfC 含量的 C/C-SiC-HfC-ZrC 复合材料,并发现随着 HfC 摩尔分数的增加, C/C-HfC-ZrC-SiC 复合材料的热导率降低,这是由于晶粒尺寸减小和孔隙率增加阻碍了声子相互作用并增加了声子散射。由于在烧蚀表面形成了致密连续的 HfO₂-ZrO₂ 氧化层,含摩尔分数 8.8% HfC 的复合材料表现出最佳的抗烧蚀性能(线烧蚀率 $(-1.10 \pm 0.17)\text{ }\mu\text{m/s}$,质量烧蚀率 $(1.50 \pm 0.18)\text{ mg/s}$)。

张佳平^[197]分别采用 PIP 技术和 PIP+RMI 技术制备了 C/C-HfB₂-SiC 复合材料。研究发现, PIP 技术有效避免了碳纤维在制备过程中的损伤,所制备的 C/C-HfB₂-SiC 复合材料比 PIP+RMI 技术制备的复合材料有显著提升,弯曲强度从 60.45 MPa 提高至 115.25 MPa。Liu 等^[198]采用气相渗硅技术(GSI)在 C/C-HfC-SiC 复合材料表面引入 SiC 陶瓷层后发现,其孔隙率降低了 70.82%。经过 4.9 MW/m^2 的等离子烧蚀后,具有 SiC 涂层的复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率仅为 0.12 mg/s 和 $-0.22\text{ }\mu\text{m/s}$ 。

Dong 等^[199]采用 PIP 结合 RMI 技术分别制备了 C/C-HfC、C/C-ZrC 和 C/C-HfC-ZrC 复合材料。研

究发现,在 4.2 MW/m^2 的氧乙炔火焰环境下烧蚀 600 s, C/C-HfC 和 C/C-ZrC 的氧化层发生严重剥离, C/C-HfC 的烧蚀中心区出现更多孔隙(图 15(a₁~a₃)), 但 C/C-HfC-ZrC 仍保持完整形态。C/C-HfC-ZrC 复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率分别仅为 0.544 mg/s 和 $0.107 \text{ }\mu\text{m/s}$ 。优异的长期烧蚀性能归因于形成的 $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体层, 它可以有效抵抗火焰冲刷并防止氧气渗透(图 15(b₁~b₃))。

4.2.3 多元超高温陶瓷-SiC 改性 C/C 复合材料

近年来, UHTCs-C/C 成分设计日益多元化, 涉及 Hf、Zr、Ta、Nb、Ti 等元素^[200]。与传统单元或二元 UHTC 相比, 多元 UHTC 在力学性能^[201]、热物理性能^[202]和抗氧化性能^[203]方面展现出更大潜力。Miao 等^[170]利用(Hf-Ta)C 和 ZrC 混合前驱体制备出(Hf-Ta-Zr)C 多元固溶体改性 C/C 复合材料($n(\text{Hf}):n(\text{Ta}):n(\text{Zr})=4:1:2$), 并对其室温力学性能($(219.3\pm6.8) \text{ MPa}$)和在 2.4 MW/m^2 热流密度下 90 s 氧乙炔烧蚀性能($-0.67 \text{ }\mu\text{m/s}$)展开研究, 发现烧蚀过程中表面的 Hf-Zr-Ta-O 氧化膜由(Hf-Zr) O_2 固溶体和(Hf-Zr) $_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 液相组成。在此基础上, Fu 等^[204]以(Hf-Ta)C、ZrC 和 PCS 混合前驱体为原料, 结合 PIP 和 CVI 工艺制备出 C/C-(Hf-Ta-Zr)C-SiC 复合材料, 其弯曲强度为 $(280.71\pm7.52) \text{ MPa}$ 。在 2.4 MW/m^2 热流密度下经过 90 s 氧乙炔烧蚀后, 质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 0.328 mg/s 和 $-0.067 \text{ }\mu\text{m/s}$ 。研究发现, 在烧蚀过程中 SiC 氧化生成的 SiO_2 挥发并吸收了热量, 降低了复合材料的表面温度; 熔融 SiO_2 能有效愈合氧化物层中的裂纹和孔隙等缺陷, 从而增强 Hf-Ta-Zr-O 多相氧化物与基体的黏附性, 显著提高 C/C-(Hf-Ta-Zr)C-SiC 复合材料的抗烧蚀性能。

4.2.4 高导热超高温陶瓷改性 C/C 复合材料

UHTCs-C/C 抗氧化/烧蚀性能和力学性能优异, 但其氧化膜普遍热导率低, 在长时间服役过程中易出现表面热积聚效应, 增加氧渗透率, 造成烧蚀防护性能恶化。近年来, 引入发汗冷却组元或构建高导热通道成为提升 UHTCs-C/C 抗烧蚀性能的新途径^[205-206]。Liu 等^[206]结合 PIP 和原位反应技术将 Cu 引入 C/C 复合材料, 其力学性能(112.6 MPa)较纯 C/C 复合材料(87.6 MPa)提高 29%。在氧乙炔烧蚀环境下, 改性后复合材料的线烧蚀率从 $11.6 \text{ }\mu\text{m/s}$ 降低到 $10.0 \text{ }\mu\text{m/s}$ 。研究发现, 高温下 Cu 以发汗的方式溢出, 削弱了烧蚀气氛对材料的冲刷, 降低了气态氧化物的分压, 进而提升了其抗烧蚀性能。薛朋飞等^[207]以 Zr_2Cu 合金为熔渗剂制备 C/C-ZrC-Cu 复合材料, 经过氧乙炔烧蚀后发现, C/C-ZrC-Cu 复合材料的线烧蚀率降低了 $1\times10^{-2} \text{ mm/s}$ 。Zhang 等^[208]分别以 ZrSi_2 和 Zr-Cu 合金为原料, 在 $1800\sim2100 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1200\sim1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 采用 RMI 技术制备了 C/C-ZrC-SiC 和 C/C-ZrC-Cu 复合材料。研究发现, 较低的制备温度有效缓解了纤维的腐蚀程度, 使得 C/C-ZrC-Cu 复合材料具有良好的力学性能和抗烧蚀性能, 其抗弯强度达到 $(207.09\pm22.67) \text{ MPa}$, 与 C/C-ZrC-SiC 复合材料相比提高了 152.1%。经过 9 MW/m^2 热流密度、20 s 的等离子烧蚀后, C/C-ZrC-Cu 复合材料氧化生成的 ZrO_2 不会与 Cu 及其氧化物形成低熔点化合物, 保持了其高熔点和黏度, 从而具有更好的抗气流冲刷性能。

Huang 等^[205]采用 PIP 技术分别向低导热(LTC) C/C 复合材料和高导热(HTC) C/C 复合材料中引入 ZrC 和 SiC, 并对其等离子烧蚀测试($3000 \text{ }^\circ\text{C}$, 300 s)。

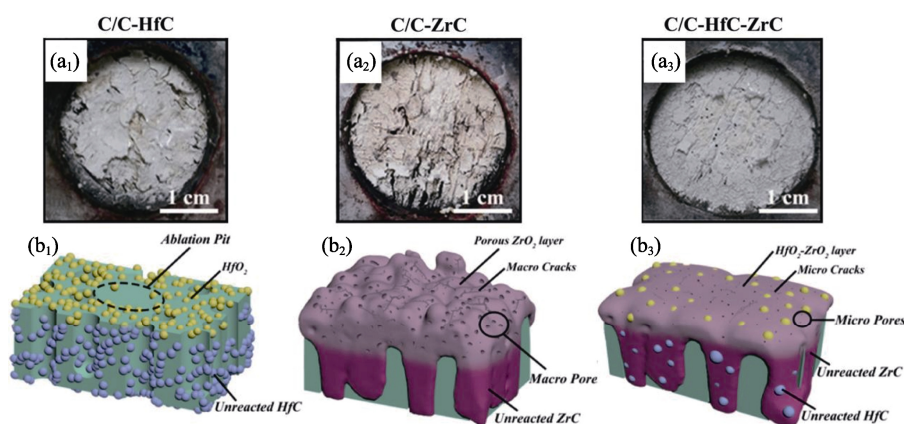


图 15 C/C-HfC、C/C-ZrC 和 C/C-HfC-ZrC 复合材料烧蚀后的光学照片(a₁~a₃)及烧蚀机理示意图(b₁~b₃)^[199]

Fig. 15 (a₁-a₃) Optical images and (b₁-b₃) schematic diagrams of the ablation mechanisms of C/C-HfC, C/C-ZrC and C/C-HfC-ZrC composites^[199]

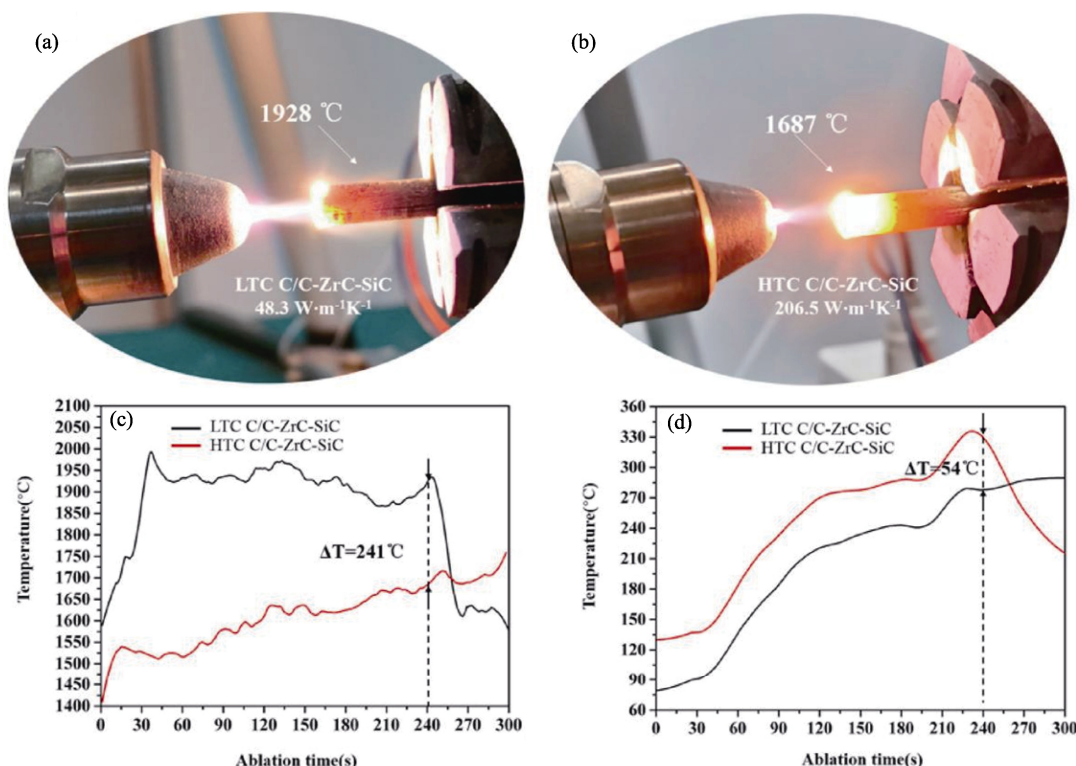


图 16 LTC C/C-ZrC-SiC 和 HTC C/C-ZrC-SiC 复合材料烧蚀过程中的光学照片和温度曲线^[205]

Fig. 16 Images and temperature curves of LTC C/C-ZrC-SiC and HTC C/C-ZrC-SiC composites during ablation test^[205]

(a) LTC C/C-ZrC-SiC composite; (b) HTC C/C-ZrC-SiC composite; (c) Surface temperature curves; (d) Back temperature curves

研究发现, HTC-C/C-ZrC-SiC 复合材料和 LTC-C/C-ZrC-SiC 复合材料的热导率分别为 206.5 和 $48.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。相较于 LTC 复合材料, 由于高导热纤维-热解碳骨架充当了热疏散通道, HTC 复合材料在烧蚀过程中的表面和背面温度分别降低了 241 和 54 °C (图 16), 其线烧蚀率和质量烧蚀率分别从 $13.12 \mu\text{m/s}$ 和 5.03 mg/s 降低到 $0.33 \mu\text{m/s}$ 和 0.56 mg/s 。

5 超高温陶瓷涂层

UHTC 涂层是在超高温结构材料表面制备的连续防护层^[15-17], 可赋予结构材料阻氧、隔/导热等新功能特性, 从而拓展其在极端环境下的应用领域。为达到稳定有效的防护效果, 涂层需要满足如下要求^[209-210]: (1)涂层应与基体材料具有良好的化学相容性和物理相容性; (2)涂层或其表面生成的氧化层应保持较低的氧透过率; (3)涂层应具备抑制基体元素向外扩散的能力; (4)涂层与基体应具有良好的结合强度; (5)涂层及其氧化层应具有较低的挥发性, 以防止在高温及高速气流冲刷下过度烧蚀; (6)涂层中应含有玻璃相或在高温下可形成玻璃相, 以修复愈合涂层表面的裂纹和孔洞等缺陷。

基于上述需求, ZrB_2 、 HfB_2 、 SiC 、 ZrC 、 TaC 、 HfN 、 MoSi_2 等难熔硼化物、碳化物、氮化物和硅化

物陶瓷被视为具有发展前景的涂层体系。然而, 单相陶瓷涂层材料存在两个主要问题: 一是 UHTC 涂层在氧化过程中常生成多孔疏松的氧化层, 抗冲刷性较差; 二是在温度变化过程中, 氧化层相变可能导致涂层体积变化、内应力增大, 进而引起涂层开裂^[211]。随着对陶瓷防护涂层研究的深入, 陶瓷涂层的成分逐渐由单相向多相发展, 结构由单层向多层、多尺度和梯度分布发展。复杂的涂层成分需要通过热力学分析来设计, 而复杂的涂层结构需要通过综合利用多种涂层制备技术才能实现。目前, 涂层主要的制备技术包括 CVD、包埋 (Pack Cementation, PC)、等离子喷涂 (Plasma Spraying, PS)^[212]、浆料法等。制备方法的选择在很大程度上取决于目标应用的需求以及加工路线的可行性。

5.1 超高温陶瓷涂层的制备技术

CVD 是一种将气态原料经过热解还原反应, 在特定条件下沉积于基体表面并形成涂层的方法。CVD 工艺的主要优点在于制备温度低, 可以避免基材结构缺陷或力学性能损伤, 且涂层热应力较小。通过控制温度、压力以及气态原料的比例, 可以制备出致密性好、纯度高且均匀一致的 TaC 、 HfC 、 ZrC 以及 ZrB_2 涂层^[17, 213]。但 CVD 法存在制备周期长、工艺成本高, 以及必须在保护气氛或者真空中进行等缺点, 且在制备过程中可能产生一些化学副

产物(如 HCl 和 HF)。

PC 法是一种将基材浸没在固体混合粉料中,通过热处理使熔融粉末与基材反应或渗透,从而在复合材料表面形成涂层的方法。其优点在于操作简单,仅需单一过程即可获得高致密涂层且与基体紧密结合^[214-215]。然而,为了确保扩散过程顺利进行,该过程通常需要较高温度(可达 1800 °C 甚至更高)。高温环境易损伤纤维,进而影响复合材料的力学性能。此外,PC 法制备的涂层存在厚度分布不均及涂层表面不均匀等问题。

PS 是一种将金属或陶瓷粉末送入高温等离子体火焰中,加热使其达到熔化或半熔化状态,然后高速撞击至基体表面形成涂层的方法。该方法具有很高温度的焰流,适用于制备高熔点陶瓷材料,且制备涂层的厚度可控、结合力较好。PS 法包括大气等离子喷涂(APS)、超音速大气等离子喷涂(SAPS)、真空等离子喷涂(VPS)、低压等离子喷涂(LPPS)等。这些方法基本原理相似,主要区别在于喷涂气氛。由于碳化物和硼化物涂层(如 SiC、ZrB₂、MoSi₂ 和 ZrC 等)对氧敏感,研究者推荐在低压或真空气氛下进行喷涂。Niu 等^[216]、Bartuli 等^[217]及 Wang 等^[218]用 LPPS 法在 C/C 复合材料表面制备了 ZrB₂ 复合涂层,发现低氧分压下原料粉末与氧气接触较少,制备涂层的成分更均匀,内部热应力更小,抗氧化性能更好。考虑到 VPS 和 LPPS 方法对复杂部件的局限性,以及降低真空室和真空系统成本的需要,研

究人员在 APS 等离子体射流周围使用氩气罩等方法^[219],防止等离子体射流中的熔融颗粒与空气接触,从而抑制其氧化。Tului 等^[220]在受控气氛下将 ZrB₂-SiC 涂层等离子喷涂到石墨上,研究了其力学和热性能。在喷涂过程中,由于逐层沉积,涂层会呈现出典型的层状结构,其孔隙率相对较高。此外,Shuai 等^[221]采用 SAPS 技术在 C/C 复合材料表面成功喷涂 MoSi₂-HfC/TaC-HfC 多相双层涂层,其抗氧化/烧蚀性能优异。

除了上述提到的三种常用方法外,还有涂刷、激光熔覆、磁控溅射等方法,其原理都是在复合材料基体表面涂覆具有抗氧化性能的涂层,以保护基体免受高温高速气流的损伤。

5.2 超高温陶瓷涂层成分与抗氧化/烧蚀性能

在高温氧化以及高速气体冲刷的应用环境中,C/C 及 C/SiC 复合材料需要涂覆耐高温抗氧化的热防护涂层。UHTC 能够在高温氧化环境中长时间保持结构完整性,成为高速飞行器热防护涂层的有力候选材料^[6, 146],其主要性能如图 17 所示^[147]。本节将重点综述过渡金属硼化物涂层、过渡金属碳化物涂层以及多层复合 UHTC 涂层的成分与抗氧化/烧蚀性能。

5.2.1 超高温过渡金属硼化物陶瓷涂层

(1) 过渡金属硼化物涂层的抗氧化/烧蚀性能

过渡金属硼化物因其优异的抗热震性能和抗氧化/烧蚀性能,成为高速飞行器热防护涂层的潜在候选材料。在高温下,其优异的抗氧化性能主要源于

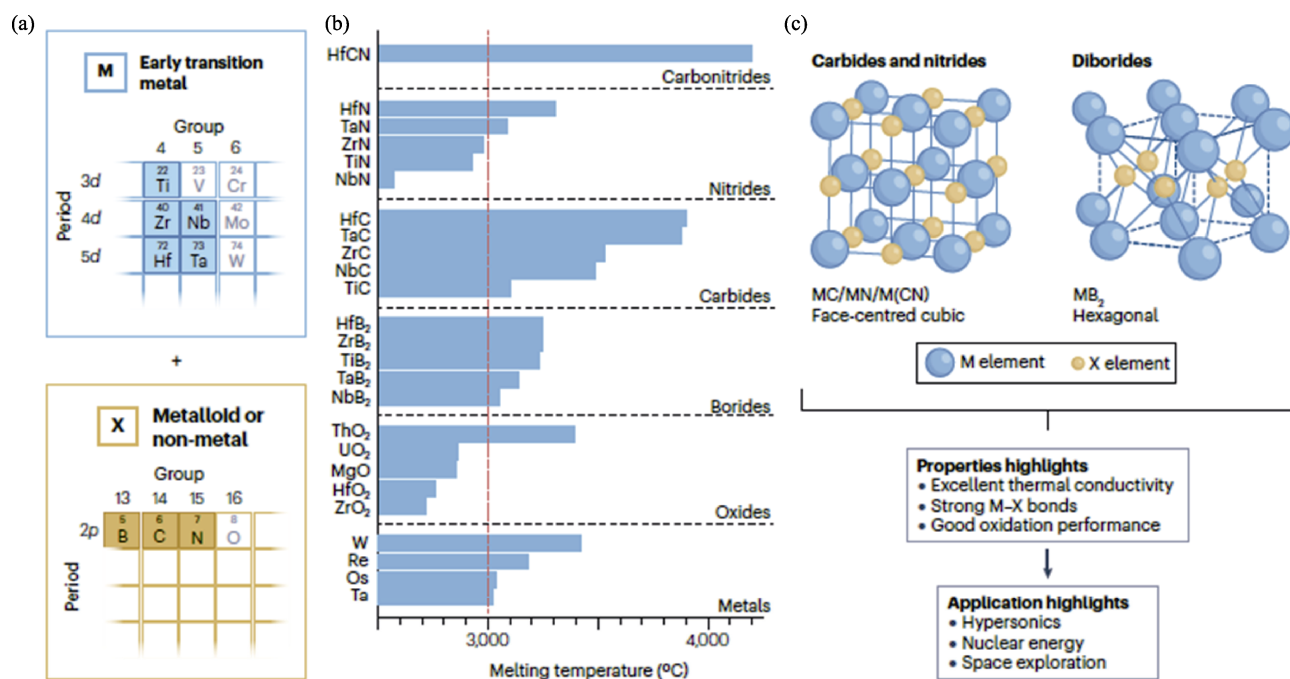


图 17 超高温陶瓷的(a)典型成分、(b)熔点、(c)晶体结构及关键性能^[147]

Fig. 17 (a) Typical composition, (b) melting point, (c) crystal structures and key properties of UHTCs^[147]

硼化物在氧化过程中形成的氧化硼玻璃相能够覆盖在氧化层表面, 阻止氧气向涂层内部扩散。ZrB₂ 和 HfB₂ 是最具应用前景的材料体系^[6, 222-223]。在低于 1200 °C 的氧化环境中, 其表面会形成疏松多孔的 ZrO₂、HfO₂ 金属氧化层以及玻璃相 B₂O₃。熔融的 B₂O₃ 作为氧气扩散的屏障, 填充在多孔金属氧化物骨架中, 赋予该体系优异的抗氧化/烧蚀性能。同时, 涂层材料的抗氧化/烧蚀性能受到氧化产物特性、氧化温度和气体冲刷等因素的影响。当氧化/烧蚀温度高于 1200 °C 时, B₂O₃ 相会达到熔点, 其生成速率低于挥发速率, 导致氧化层产生孔隙, 增加氧气的扩散通道。此外, 在加热过程中, ZrO₂ 和 HfO₂ 相变会引起氧化层体积变化, 导致氧化层开裂, 进而失去保护作用。

(2) 硅化物改性硼化物涂层的抗氧化/烧蚀性能

单组分硼化物涂层在高温应用中存在一定局限性, 通常需引入第二相(如硅化物)来提升抗氧化性能, 如 SiC 和 MoSi₂ 等。硅化物在氧化过程中会形成富硅氧化物, 其熔点和黏度较高, 有助于氧化层致密化, 从而抑制氧气向基体扩散。Bartuli 等^[217]采用 PS 法在 C/C 复合材料表面制备了 ZrB₂-SiC 涂层, 并进行热重分析。研究发现, ZrB₂-SiC 样品的氧化增重率约为 8%, 明显低于 ZrB₂(22%), 表明加入 SiC 有效减缓了氧化速率, 显著提高了涂层的稳定性。其机制在于 SiO₂ 与 B₂O₃ 反应生成了硼硅酸盐玻璃层, 有效抑制了 B₂O₃ 挥发。同时, ZrO₂ 与 SiO₂ 反应形成更高热稳定性的 ZrSiO₄ 相, 该相与 ZrO₂ 共同嵌入 SiO₂ 玻璃中, 形成复合硅酸盐玻璃层, 可有效减少氧气渗透。动态烧蚀过程研究结果表明, ZrB₂-SiC 涂层在 2000 K 的氧乙炔火焰中暴露 40 s 后, 样品的线烧蚀率为 4.4 μm/s, 质量烧蚀率为 0.062 mg/s, 涂层表面生成的 SiO₂ 玻璃以及嵌入的 ZrO₂ 起到钉扎作用, 有效避免了氧化层的开裂和剥落^[224]。Silvestroni 等^[225]开展了 MoSi₂ 改性 ZrB₂ 静态氧化研究, 发现 MoSi₂ 有利于提高抗氧化性能, 氧化保护温度可以达到 1800 °C, 并推测氧化过程中除了生成的 SiO₂ 具有保护作用外, 稳定的 MoB 相也对氧化过程具有保护作用。因此, 加入硅化物使得氧化过程中形成了硅酸盐玻璃氧化层, 抑制了 B₂O₃ 挥发, 降低了氧的渗透速率。

(3) 稀土氧化物改性硼化物涂层的抗氧化/烧蚀性能

近期研究发现, 稀土氧化物可以提高过渡金属硼化物涂层的抗氧化/烧蚀性能。稀土氧化物可与金属氧化物反应生成固溶体^[226], 提高氧化物的稳定

性。Liu 等^[227]使用 Y₂O₃ 改性 ZrB₂-MoSi₂ 涂层, 该涂层在 1873 K 氧乙炔火焰烧蚀下, 质量烧蚀率为 2.02 mg/s。分析发现, Y₂O₃ 与 SiO₂ 反应生成的高黏度 Y₂SiO₅ 相可以抑制 SiO₂ 玻璃相挥发, 同时稳定 ZrO₂ 结构, 从而减少体积膨胀, 形成更致密的氧化层。Jayaseelan 等^[228]利用 LaB₆ 和 La₂O₃ 改性 ZrB₂-SiC 涂层, 该涂层在 1600 °C 氧化后形成致密的 ZrO₂ 和稀土钨酸盐玻璃相氧化层。ZrO₂ 和 La₂O₃ 溶解在硼硅酸盐玻璃相中, 增加了玻璃相的黏度, 氧化层呈现出连续且均匀的特性。Qian 等^[229]通过加入 La₂O₃ 来提高 HfB₂-SiC 涂层的阻氧能力, 在氧化过程中 La₂O₃ 与 HfO₂ 反应生成 La₂Hf₂O₇, 并且在涂层表面形成了稳定的 Hf-B-La-Si-O 多相玻璃。研究还发现, 当加入体积分数为 5% 的 La₂O₃ 时, HfB₂-SiC 涂层的氧化活性降低, 透氧率和最大质量变化率分别降低了 30.32% 和 73.97%, 表现出优异的抗氧化性能。

5.2.2 超高温过渡金属碳化物涂层

过渡金属碳化物因具有高硬度、低 CTE 以及在所有 UHTC 里最高的熔点, 被广泛应用于热防护涂层。过渡金属碳化物主要包括 ZrC、HfC、TaC 等, 其熔点超过 3500 °C, 成为极端环境应用的优良候选材料。

(1) 过渡金属碳化物的抗氧化/烧蚀涂层

过渡金属碳化物呈面心立方结构, 碳的亚晶格中存在大量空位, 在氧化过程中, 氧容易被吸附到晶格中。Bargerion 等^[230]系统研究了 HfC 涂层在 1400~2060 °C 的氧化过程, 发现氧化后微观特征包括疏松多孔的 HfO₂ 外层、致密的含碳中间层以及残余 HfC 层。这是由于在氧化过程中, 氧原子占据碳空位, 形成较为致密的 HfC_xO_y, 阻止氧气进一步扩散, 从而提供氧化保护。类似地, Wang 等^[231]采用 CVD 法在 C/C 复合材料上制备了 ZrC 涂层, 发现经氧乙炔火焰烧蚀后, 产物由外部 ZrO₂ 层、ZrC_xO_y 中间层和残余 ZrC 层组成。烧蚀过程中, ZrC 先被氧化成 ZrC_xO_y, 随着热流增加, 氧持续扩散, 最终氧化生成 ZrO₂。由此可知, 过渡金属碳化物涂层在烧蚀过程中形成的过渡金属碳氧化物中间层和外部过渡金属氧化物层能够阻隔氧气进一步扩散, 这是其抗烧蚀性能良好的关键。

(2) 第二相改性碳化物的抗氧化/烧蚀涂层

尽管超高温过渡金属碳化物涂层在氧化烧蚀过程中会生成 ZrC_xO_y 过渡层, 但其厚度通常较小, 反应层主要由疏松多孔的金属氧化物构成。为提高抗氧化/烧蚀性能, 研究人员通过添加第二相对碳化物

进行改性。Feng 等^[232]设计制备了 TaC 改性的 HfC 涂层, 在热流密度为 2.4 MW/m^2 的氧乙炔火焰作用下, 质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 -0.35 mg/s 和 $-1.05 \text{ } \mu\text{m/s}$ 。加入 TaC 使得在烧蚀过程中形成了连续的 $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 和 Ta_2O_5 氧化膜, 有效避免了氧化膜中裂纹和孔洞的影响。另外, Ta_2O_5 会抑制 HfO_2 相变, 限制涂层中裂纹扩展。进一步加入第二相 SiC^[233], 涂层结构更致密, 界面结合强度显著提高; 烧蚀过程中氧化生成的 HfO_2 和 SiO_2 会在涂层表面形成致密稳定的 Hf-Si-O 玻璃层, 抑制氧气渗透; 而生成的 HfSiO_4 则在玻璃层内发挥钉扎效果, 抑制裂纹的形成和传播, 从而表现出优异的抗氧化/烧蚀能力。除此之外, 添加稀土氧化物也可以提高碳化物涂层的抗烧蚀性能。Jia 等^[234]研究了 $\text{ZrB}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 涂层的烧蚀性能, 结果表明, 在烧蚀过程中会形成一层含有 ZrO_2 颗粒和熔融 $\text{La}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的氧化膜, 其热稳定性高、氧扩散性低, 提供了烧蚀保护作用, 使得涂层可以在 2160°C 的烧蚀环境下保持至少 700 s。

5.2.3 多层复合超高温陶瓷涂层

在制备、冷却和热冲击循环过程中, UHTC 材料与 C/C 复合材料基体之间的热膨胀失配会诱发裂纹和孔隙, 进而降低涂层的抗氧化和烧蚀能力。基于

界面相容性设计策略构建的多层结构可以有效缓解基材和涂层 CTE 不匹配的问题, 使 UHTC 涂层内部形成较低的残余应力, 并增强基材与涂层之间的附着力。该结构设计可以提高涂层的硬度和韧性, 进一步提高涂层的可靠性^[235]。硅化物与基体具有较好的物理和化学相容性, 以及相近的 CTE, 能够有效缓解热应力。同时, 其氧化产物 SiO_2 的氧渗透率较低, 在高温下能形成有效的氧扩散屏障, 因此成为目前涂层与基体之间使用最广泛的结合层组元^[236]。多层复合 UHTC 涂层可以分为单相 UHTC/硅化物涂层和多相 UHTC/硅化物涂层两大类。

(1) 单相超高温陶瓷/硅化物涂层

Wang 等^[237]利用 CVD 技术在 C/C 复合材料表面制备了 SiC/HfC/SiC 多层涂层, 该涂层在 1500°C 下氧化 66 h 后, 质量损失率仅为 2.3%, 如图 18(a, b) 所示。Chen 等^[238]利用 CVD 法制备了 SiC/TaC 多层涂层的 C/C 复合材料, 在 2000°C 的烧蚀温度下, 该涂层在前 40 s 内保持稳定。除碳化物/硅化物多层涂层外, 还发展了硼化物/硅化物多层涂层。Loehman 和 Corral 研究了 SiC/ ZrB_2 (HfB₂)多层涂层在高温下的硼损失^[239]。Hu 等^[240]采用 PS 法在 SiC-C/C 复合材料表面制备了 $\text{ZrB}_2/\text{MoSi}_2$ 多层涂层, ZrB_2 层用于抗侵蚀, MoSi_2 层用于抗氧化, 两者交替设计提高了

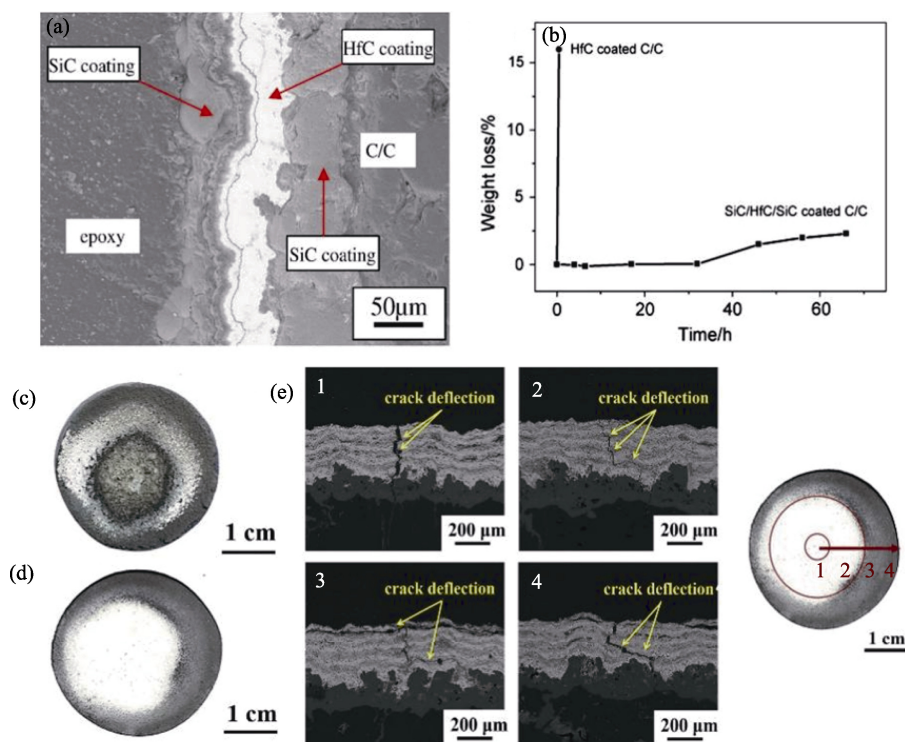


图 18 (a, b) SiC/HfC/SiC 多层涂层形貌和烧蚀结果^[237]; (c-e) $\text{ZrB}_2/\text{MoSi}_2$ 涂层烧蚀后形貌^[240]

Fig. 18 (a, b) Morphology and ablation results of SiC/HfC/SiC multilayer coatings^[237];

(c-e) Morphology of $\text{ZrB}_2/\text{MoSi}_2$ coatings after ablation^[240]

涂层的抗烧蚀性能, 在 2.4 MW/m^2 的热流密度下烧蚀 30 s 后, 涂层的质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 -0.44 mg/s 和 $-1.67 \text{ }\mu\text{m/s}$, 如图 18(c~e)所示。涂层与基材界面的强附着力以及两者的 CTE 匹配度是涂层结构设计的两大重要需求。根据多工序路线的设计原则, 通常采用两个或多个工序协同的方式来满足这些需求, 与 PS 或 CVD 相结合的 PC 法是应用最广泛的方法。Wang 等^[241]评估了通过 PC 和 PS 工艺在 C/C 表面沉积 TaC/SiC 涂层后的烧蚀性能。在 1800 和 1900 $^{\circ}\text{C}$ 的烧蚀过程中产生的氧化层保持稳定, 质量烧蚀率较低。

(2)多相超高温陶瓷/硅化物涂层

多层 UHTC 涂层可以有效抑制高温下硼损失以及碳化物氧化。通过制备多相 UHTC/硅化物涂层, 能够在单相 UHTC 的基础上, 利用多相协同作用提升涂层的抗氧化/烧蚀性能。任俊杰等^[242]先通过 PC 法制备 SiC 内涂层, 再利用 PS 法制备 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 中间层, 最后通过 CVD 法沉积 SiC 外涂层, 最终获得 SiC/ $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ /SiC 复合涂层。其中, SiC 内涂层与基体结合良好, CTE 匹配; 中间层提供烧蚀防护和中低温的氧化防护; 外层 SiC 在氧化烧蚀过程中生成 SiO_2 保护膜, 填充孔隙和裂纹, 提供良好的高温保

护。该涂层经氧乙炔烧蚀 60 s 后, 质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 -0.05 mg/s 和 $0.56 \text{ }\mu\text{m/s}$, 表现出良好的抗烧蚀保护和较宽温度范围的抗氧化保护。Zhou 等^[243]通过浆料法分两步制备出 SiC 内涂层以及 $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ 外涂层的多层复合涂层, 并对其进行氧化烧蚀测试。在室温到 1500 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内进行 30 个热循环后, 其增重率仅为 0.91%; 在 1500 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 870 h 后的增重率为 2.62%, 表现出良好的抗氧化性能。另外, 在 1800 $^{\circ}\text{C}$ 的氧乙炔火焰下进行抗烧蚀试验, 涂层失重率为 0.073 mg/s 。Liu 等^[244]为了优化 ZrC 涂层的抗烧蚀能力, 设计了一种由 ZrC-SiC 外层和 ZrC-MoSi₂ 内层组成的双层复合涂层(图 19), 外层作为氧扩散屏障, 内层为外层提供额外的 Si 源, 能够有效减少贫硅区及气泡破裂的破坏, 提高抗氧化/烧蚀性能。同样, Li 等^[245]采用 PS 法制备了 SiC/ZrB₂-SiC-TiSi₂ UHTC 涂层, 在 2.4 MW/m^2 的热流密度下对基体的保护时间可超过 240 s, 涂层质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 $0.314 \times 10^{-3} \text{ g/s}$ 和 $0.221 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$ 。为了增加涂层与基体之间的附着力, Zhang 等^[246]利用 PC 法和浆料涂刷法制备了 $\text{HfB}_2\text{-MoSi}_2\text{/SiC-Si}$ 涂层。在 1700 $^{\circ}\text{C}$ 下形成的 Hf-Si-O 氧化物表现出良好的高温稳定性和自愈能力, 能够保护 C/C 复合材料长达 73 h。

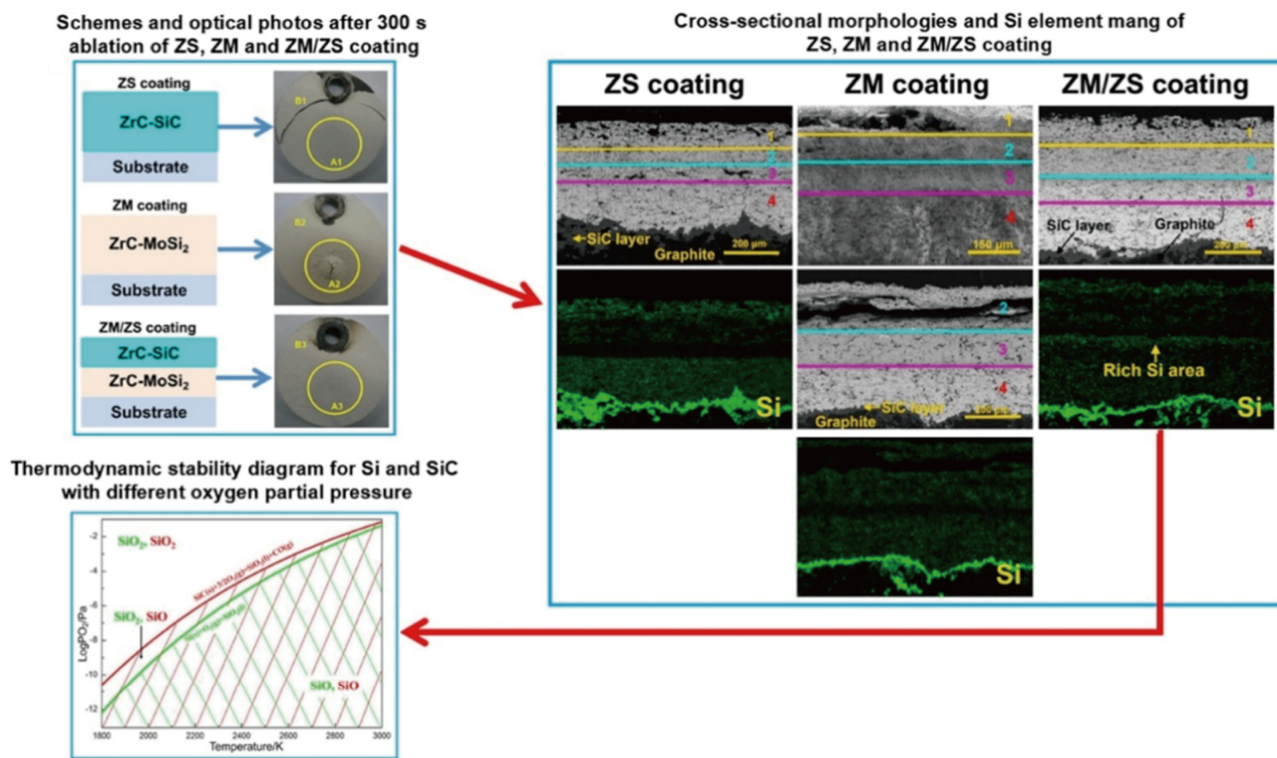


图 19 ZrC-SiC 多相多层涂层的烧蚀结果^[244]

Fig. 19 Ablation results of ZrC-SiC multiphase-multilayer coatings^[244]

6 展望

一代材料,一代工艺,一代装备。航空航天强国事业的未来建设与发展离不开先进 UHTC 结构材料的研制。近年来, UHTC 结构材料在基础研究与工程应用领域均取得显著进展。这些材料已被广泛应用于航空航天领域的高超声速飞行器热防护系统、航空发动机热端部件及火箭推进系统喷管等。此外,在核能领域, UHTC 结构材料被用于高温气冷堆和聚变反应堆等先进核反应堆的燃料元件包壳和结构部件。从国内外热防护技术的发展现状来看, UHTC 结构材料正朝着“多元化与精细化”“轻量化与强韧化”“低成本与高效率”的一体化方向发展,涵盖成分调控、结构设计、工艺创新与性能优化等多个方面。未来极端环境用 UHTC 结构材料的研究集中在以下几个方向。

(1)成分调控多元化。高熵陶瓷凭借着广泛的组分空间、独特的微观结构和显著的性能调控优势,为高性能 UHTC 的发展带来了新的机遇。高熵化有利于进一步提升 UHTC 材料的热防护性能,以满足更严苛的应用需求。

(2)结构设计智能化与工艺精细化。将机器学习、数字孪生和大数据应用于 UHTC 结构材料设计与制备过程,可以为工艺优化和快速制造提供理论基础和技术支持。此外,通过多尺度模拟计算预测材料在服役环境下的高温、力学性能和微观结构演变,有助于深化理论研究并加快新型 UHTC 结构材料的研发过程。

(3)材料开发低成本化与经济化。针对多场耦合环境开发新型 UHTC 结构材料场景,采用高通量计算(如第一性原理计算、机器学习)与高通量试验相结合的方式,可以提升实验数据可比性与高性能组分的筛选效率。同时,应优先考虑结构件的耐久性、可修复性和可重复使用性,以延长材料寿命并降低维护成本。

(4)轻量化与多尺度强韧化协同。UHTC 的本征脆性问题在一定程度上限制了其工程化应用。因此,需要从纤维增强体结构优化、基体组分调控以及纤维/基体界面设计等方面进行深入研究,以降低材料的脆性。多尺度复合技术通过引入增强体,如连续长纤维、短切纤维、微米线、纳米线或连续骨架结构等,可以显著提高材料的韧性及抗氧化/烧蚀能力。

(5)性能表征标准化与真实化。UHTC 结构材料的高温抗氧化/烧蚀性能在很大程度上受实际服役环境复杂性的影响。在真实服役环境下,这些材料

不可避免地受到多种介质(如熔盐腐蚀氧化、富水氧化、等离子体氧化等)的侵蚀和作用。这些复杂的耦合环境对材料的性能提出了更为严苛的要求,但目前研究主要集中于静态空气氧化和烧蚀条件下的成分和结构设计,对于多类介质环境下的行为及相关 UHTC 结构材料的设计仍缺乏系统研究。因此,亟需发展更为准确的抗氧化/烧蚀性能评价体系以及先进的原位表征技术,从而为 UHTC 结构材料的长寿命稳定服役提供指导。

参考文献:

- [1] PADTURE N P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion. *Nature Materials*, 2016, **15**(8): 804.
- [2] SENGUPTA P, MANNA I. Advanced high-temperature structural materials for aerospace and power sectors: a critical review. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2019, **72**(8): 2043.
- [3] 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.
- [4] NI D W, CHENG Y, ZHANG J P, *et al.* Advances in ultra-high temperature ceramics, composites, and coatings. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11**: 1.
- [5] ZOLI L, SCITI D, VINCI A, *et al.* Ultra-high temperature ceramic matrix composites/POMEROY M. *Encyclopedia of materials: technical ceramics and glasses*. Amsterdam: Elsevier, 2021, **2**: 340–352.
- [6] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environments. *Scripta Materialia*, 2017, **129**: 94.
- [7] PETERS A B, ZHANG D J, CHEN S, *et al.* Materials design for hypersonics. *Nature Communications*, 2024, **15**: 3328.
- [8] ZHANG L L, FU Q G, LI H J. Research state and prospect of ultra-high temperature materials. *Materials China*, 2015, **34**: 675.
- [9] ZHANG X, GUO L J, LIU H M, *et al.* Advanced anti-ablation C/C composites: structural design strategies and future perspective. *Materials Today*, 2024, **80**: 710.
- [10] FANG D N, LI W G, CHENG T B, *et al.* Review on mechanics of ultra-high-temperature materials. *Acta Mechanica Sinica*, 2021, **37**(9): 1347.
- [11] 郭强强, 冯志海, 周延春. 超高温陶瓷的研究进展. *宇航材料工艺*, 2015, **45**(5): 1.
- [12] ZHANG X H, WANG Y M, CHENG Y, *et al.* Research progress on ultra-high temperature ceramic composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(6): 571.
- [13] 沈娟, 李舰. 高超声速飞行器的防热材料与防热结构进展. *飞航导弹*, 2013(1): 86.
- [14] LI S P, LI K Z, GUO L J, *et al.* Ablation performances of the HfC modified carbon/carbon composite integrated throat. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(6): 1155.
- [15] SMEACETTO F, SALVO M, FERRARIS M. Oxidation protective multilayer coatings for carbon–carbon composites. *Carbon*, 2002, **40**(4): 583.
- [16] CHEN S, QIU X C, ZHANG B W, *et al.* Advances in antioxidation coating materials for carbon/carbon composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **886**: 161143.
- [17] REN J C, FENG E R, ZHANG Y L, *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.
- [18] 肖元, 李露, 郑瑞晓, 等. 原位 SiC 纳米线增韧 SiC 陶瓷的抗热震性能. *复合材料学报*, 2022, **39**(9): 4366.
- [19] 米春虎, 姜勇刚, 石多奇, 等. 陶瓷纤维增强氧化硅气凝胶复合材料力学性能试验. *复合材料学报*, 2014, **31**(3): 635.
- [20] 王力雯, 张琪凯, 侯振华, 等. 陶瓷纤维复合材料的应用研究进展. *化工新型材料*, 2024, **52**(S1): 90.
- [21] 朱小龙, 苏雪筠. 多孔陶瓷材料. *中国陶瓷*, 2000, **36**(4): 36.
- [22] XU Z L, ZHAO K, LI F P, *et al.* High temperature thermal insulation ceramic aerogels fabricated from ZrC nanofibers welded with carbon nanoparticles. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, **7**(9): 10046.
- [23] SUN B H, LI C Y, OUYANG H B, *et al.* Synthesis of HfC nanowires on carbon fibers by a novel catalyst-assisted pyrolysis using HfCl₄ as precursor. *Ceramics International*, 2024, **50**(13): 24901.
- [24] KIESSLING R. The borides of tantalum. *Acta Chemica Scandinavica*, 1949, **3**: 603.
- [25] KIESSLING R. The binary system zirconium-boron. *Acta Chemica Scandinavica*, 1949, **3**: 90.
- [26] LIU Z G, GUO J T, YE L L, *et al.* Formation mechanism of TiC by mechanical alloying. *Applied Physics Letters*, 1994, **65**(21): 2666.
- [27] LIU Z G, YE L L, GUO J T, *et al.* Self-propagating high-temperature synthesis of TiC and NbC by mechanical alloying. *Journal of Materials Research*, 1995, **10**(12): 3129.
- [28] CALKA A. Formation of titanium and zirconium nitrides by mechanical alloying. *Applied Physics Letters*, 1991, **59**(13): 1568.
- [29] TALLARITA G, LICHERI R, GARRONI S, *et al.* Novel processing route for the fabrication of bulk high-entropy metal diborides. *Scripta Materialia*, 2019, **158**: 100.
- [30] CHICARDI E, GARCÍA-GARRIDO C, GOTOR F J. Low temperature synthesis of an equiatomic (TiZrHfVNb)₅ high entropy carbide by a mechanically-induced carbon diffusion route. *Ceramics International*, 2019, **45**(17): 21858.
- [31] CHICARDI E, GARCÍA-GARRIDO C, HERNÁNDEZ-SAZ J, *et al.* Synthesis of all equiatomic five-transition metals high entropy carbides of the IVB (Ti, Zr, Hf) and VB (V, Nb, Ta) groups by a low temperature route. *Ceramics International*, 2020, **46**(13): 21421.
- [32] MOSKOVSKIKH D, VOROTILO S, BUINEVICH V, *et al.* Extremely hard and tough high entropy nitride ceramics. *Scientific Reports*, 2020, **10**: 19874.
- [33] PRESCOTT C H J. The equilibrium between zirconium oxide and carbon and their reaction products at incandescent temperatures. *Journal of the American Chemical Society*, 1926, **48**(10): 2534.
- [34] HASSINE N A, BINNER J G P, CROSS T E. Synthesis of refractory metal carbide powders *via* microwave carbothermal reduction. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1995, **13**(6): 353.
- [35] LIU J X, KAN Y M, ZHANG G J. Synthesis of ultra-fine hafnium carbide powder and its pressureless sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **93**(4): 980.
- [36] MOON A, SUH C, KIM J, *et al.* Fabrication of Ti-Zr-Co composites with refined microstructure using ultrafine Ti-ZrC mixture powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **740**: 82.
- [37] HA D, KIM J, HAN J S, *et al.* Synthesis and properties of (Hf_{1-x}Ta_x)C solid solution carbides. *Ceramics International*, 2018, **44**(16): 19247.
- [38] PESHEV P, BLIZNAKOV G, LEYAROVSKA L. On the preparation of some chromium, molybdenum and tungsten borides. *Journal of the Less Common Metals*, 1967, **13**(2): 241.
- [39] PESHEV P, BLIZNAKOV G. On the borothermic preparation of titanium, zirconium and hafnium diborides. *Journal of the Less Common Metals*, 1968, **14**(1): 23.
- [40] PESHEV P, LEYAROVSKA L, BLIZNAKOV G. On the borothermic preparation of some vanadium, niobium and tantalum borides. *Journal of the Less Common Metals*, 1968, **15**(3): 259.
- [41] RAN S L, VAN DER BIEST O, VLEUGELS J. ZrB₂ powders synthesis by borothermic reduction. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **93**(6): 1586.
- [42] GUO W M, ZENG L Y, SU G K, *et al.* Synthesis of TaB₂ powders by borothermic reduction. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100**(6): 2368.
- [43] WHITE G V, MACKENZIE K J D, BROWN I W M, *et al.* Carbothermal synthesis of titanium nitride. *Journal of Materials Science*, 1992, **27**(16): 4294.
- [44] HARRISON R, RAPAUD O, PRADEILLES N, *et al.* On the fabrication of ZrC_xN_y from ZrO₂ *via* two-step carbothermic reduction-nitridation. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35**(5): 1413.
- [45] LIU D, WEN T Q, YE B L, *et al.* Synthesis of superfine high-entropy metal diboride powders. *Scripta Materialia*, 2019, **167**: 110.
- [46] LIU D, LIU H H, NING S S, *et al.* Chrysanthemum-like high-entropy diboride nanoflowers: a new class of high-entropy nanomaterials. *Journal of Advanced Ceramics*, 2020, **9**(3): 339.
- [47] YE B L, NING S S, LIU D, *et al.* One-step synthesis of coral-like high-entropy metal carbide powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102**(10): 6372.
- [48] FENG L, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, *et al.* Synthesis of single-phase high-entropy carbide powders. *Scripta Materialia*, 2019, **162**: 90.
- [49] MARKOVSKII L Y, VEKSHINA N V, BEZRUK E T, *et al.* A magnesium-thermic method for the preparation of metal borides. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1969, **8**(5): 350.
- [50] BAO K, WEN Y, KHANGKHAMANO M, *et al.* Low-temperature preparation of titanium diboride fine powder *via* magnesiothermic reduction in molten salt. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100**(5): 2266.
- [51] WON H I, HAYK N, WON C W, *et al.* Simple synthesis of nano-sized refractory metal carbides by combustion process. *Journal of Materials Science*, 2011, **46**(18): 6000.
- [52] YE B L, FAN C, HAN Y J, *et al.* Synthesis of high-entropy diboride nanopowders *via* molten salt-mediated magnesiothermic reduction. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103**(9): 4738.
- [53] CHU Y H, YU R W, HE G, *et al.* Combustion synthesis of high-entropy carbide nanoparticles for tetracycline degradation *via* persulfate activation. *Science China Materials*, 2022, **65**(11): 3144.
- [54] TING S J, CHU C J, LIMATTA E, *et al.* The formation of thin films and fibers of TiC from a polymeric titanate precursor. *MRS Online Proceedings Library*, 1990, **180**: 457.
- [55] SHAM E L, FARFÁN-TORRES E M, BRUQUE-GÁMEZ S, *et al.* Synthesis of ZrC/ZrO₂ by pyrolysis of modified zirconium alkoxide precursors. *Solid State Ionics*, 1993, **63**: 45.
- [56] WEIL K, KUMTA P. Synthesis of transition metal nitride powders and coatings using alkanolamine chelated precursors. *Materials & Design*, 2001, **22**(7): 605.
- [57] YANG B Y, LI J P, ZHAO B, *et al.* Synthesis of hexagonal-prism-like ZrB₂ by a Sol-Gel route. *Powder Technology*, 2014, **256**: 522.
- [58] WANG T X, WANG Z, HU C G, *et al.* Dispersant-assisted preparation of ultra-fine HfB₂ powder. *Applied Surface Science*, 2022, **606**: 154995.
- [59] LIU H H, DU B, CHU Y H. Synthesis of the ternary metal carbide solid-solution ceramics by polymer-derived-ceramic route.

- Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103**(5): 2970.
- [60] DU B, LIU H H, CHU Y H. Fabrication and characterization of polymer-derived high-entropy carbide ceramic powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103**(8): 4063.
- [61] SUN Y N, CHEN F H, QIU W F, *et al.* Synthesis of rare earth containing single-phase multicomponent metal carbides via liquid polymer precursor route. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103**(11): 6081.
- [62] TAIBI A, GIL-GONZÁLEZ E, SÁNCHEZ-JIMÉNEZ P E, *et al.* Flash joule heating-borocarbothermal reduction (FJH-BCTR): an approach for the instantaneous synthesis of transition metal diborides. *Ceramics International*, 2025, **51**(5): 5483.
- [63] YAO Y G, HUANG Z N, XIE P F, *et al.* Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles. *Science*, 2018, **359**(6383): 1489.
- [64] TANG Z Y, WEN Z H, LIU Y W, *et al.* Rapid experimental screening of high-entropy diborides for superior oxidation resistance. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(12): 2312239.
- [65] MENG H, LIU Y W, YU H L, *et al.* Machine-learning-potential-driven prediction of high-entropy ceramics with ultra-high melting points. *Cell Reports Physical Science*, 2025, **6**(2): 102449.
- [66] LIU Q, XU L, ZOU J, *et al.* Dense nine elemental high entropy diboride ceramics with unique high temperature mechanical and physical properties. *Composites Part B: Engineering*, 2024, **287**: 111868.
- [67] MENG H, YU R W, TANG Z Y, *et al.* Formation ability descriptors for high-entropy carbides established through high-throughput methods and machine learning. *Cell Reports Physical Science*, 2023, **4**(8): 101512.
- [68] WEN Z H, TANG Z Y, MENG H, *et al.* Ultrafast synthesis of high-entropy carbides up to 3,273 K for superior oxidation resistance. *Cell Reports Physical Science*, 2024, **5**(2): 101821.
- [69] 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.
- [70] KURBATKINA V V, PATSERA E I, SMIRNOV D V, *et al.* Part 2. Structure, mechanical and thermophysical properties of consolidated ceramics based on (Hf, Ta)B₂. *Ceramics International*, 2019, **45**(3): 4076.
- [71] 徐怡, 李日升, 苏继楷, 等. 二硼化钛(TiB₂)的性能及其应用. 中国搪瓷, 1998, **19**(5): 40.
- [72] 陈红梅, 蒋进明. 碳化钽耐超高温陶瓷的研究进展. 中国陶瓷, 2018, **54**(11): 9.
- [73] 于多, 殷杰, 张步豪, 等. 碳化物超高温陶瓷材料研究进展. 航空制造技术, 2019, **62**(19): 53.
- [74] 马宝霞, 郭二军, 王丽萍. ZrC 超高温陶瓷复合材料的研究进展. 材料导报, 2013, **27**(3): 49.
- [75] 宋瑞颖, 刘宁, 张红芹, 等. ZrC 陶瓷的性能、制备及应用. 硬质合金, 2009, **26**(2): 134.
- [76] FENG L, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, *et al.* Densification, microstructure, and mechanical properties of ZrC-SiC ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102**(10): 5786.
- [77] 李辉, 孙国栋, 邓娟利, 等. 碳化钽氧化的热力学研究. 材料导报, 2015, **29**(18): 136.
- [78] KIM K S, LEE S H, NGUYEN V Q, *et al.* Ablation characteristics of rocket nozzle using HfC-SiC refractory ceramic composite. *Acta Astronautica*, 2020, **173**: 31.
- [79] WEN Q B, RIEDEL R, IONESCU E. Significant improvement of the short-term high-temperature oxidation resistance of dense monolithic HfC/SiC ceramic nanocomposites upon incorporation of Ta. *Corrosion Science*, 2018, **145**: 191.
- [80] GOLLA B R, MUKHOPADHYAY A, BASU B, *et al.* Review on ultra-high temperature boride ceramics. *Progress in Materials Science*, 2020, **111**: 100651.
- [81] 贾坤乐, 张鑫, 张思源, 等. 硼化钽粉末制备研究. 热喷涂技术, 2020, **12**(2): 30.
- [82] BAI Y S, SHEN W X, FANG C, *et al.* Preparation and properties of HfB₂-HfC and HfB₂-HfC-MoB composites by reactive spark plasma sintering. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2023, **11**(2): 270.
- [83] ZHANG Y T, CHEN G H, SHI X H, *et al.* Atomic simulations and experimental of the effect of transition metal on the high-temperature oxidation behavior of ZrB₂. *Corrosion Science*, 2024, **236**: 112218.
- [84] 严春雷, 袁蓓, 查柏林. 超高温陶瓷材料研究进展. 硅酸盐通报, 2017, **36**(11): 3703.
- [85] SUVOROVA V S, NEPAPUSHEV A A, VOLODKO S S, *et al.* Oxidation behavior of novel ultra-high temperature hafnium-zirconium carbonitrides: effect of nitrogen and metal ratios. *Ceramics International*, 2024, **50**(1): 1898.
- [86] PENG Z, SUN W, XIONG X, *et al.* Novel nitrogen-doped hafnium carbides for advanced ablation resistance up to 3273 K. *Corrosion Science*, 2021, **189**: 109623.
- [87] CASTLE E, CSANÁDI T, GRASSO S, *et al.* Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides. *Scientific Reports*, 2018, **8**: 8609.
- [88] DENG X C, ZHANG G H. Preparation of high-performance (ZrHfTaNbTiMo)C-10Co ceramic by SPS using self-synthesized fine high-entropy carbide powders. *Ceramics International*, 2024, **50**(12): 21050.
- [89] GILD J, ZHANG Y 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.
- [90] GUO R R, LI Z J, LI L, *et al.* Oxidation behavior of high-entropy (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B₂ ceramic with 20% SiC addition. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44**(8): 5181.
- [91] 颜邓伊, 许文举, 吉利, 等. 高熵陶瓷材料的研究进展. 材料保护, 2023, **56**(8): 35.
- [92] LIU X, LU Y J, XU Q, *et al.* Synthesis of (HfZrTiNbTa)N powders via nitride thermal reduction with soft mechano-chemical assistance. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, **12**(3): 565.
- [93] 刘倩, 刘含莲, 黄传真, 等. 高熵碳氮化物陶瓷的研究现状及应用展望. 工具技术, 2023, **57**(9): 16.
- [94] PENG Z, SUN W, XIONG X, *et al.* Novel refractory high-entropy ceramics: transition metal carbonitrides with superior ablation resistance. *Corrosion Science*, 2021, **184**: 109359.
- [95] 李县辉, 孙永安, 张永乾. 陶瓷材料的烧结方法. 陶瓷学报, 2003, **24**(2): 120.
- [96] 何金懋, 赵国梁, 刘天伟, 等. 先进烧结技术制备高熵陶瓷的研究进展. 陶瓷学报, 2024, **45**(1): 32.
- [97] GAO J J, SONG J P, LV M, *et al.* Microstructure and mechanical properties of TiC_{0.7}N_{0.3}-HfC cermet tool materials. *Ceramics International*, 2018, **44**(15): 17895.
- [98] 王松, 谢明, 张吉明, 等. 放电等离子烧结技术进展. 贵金属, 2012, **33**(3): 73.
- [99] 王秀芬, 周曦亚. 放电等离子烧结技术. 中国陶瓷, 2006, **42**(7): 14.
- [100] SUN W Z, TIAN Y, XU S D, *et al.* Powder synthesis, densification, microstructure, and mechanical properties of HfB₂-HfC ceramic composites. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2024, **21**(1): 195.
- [101] LIU J L, LIU D G, REN K, *et al.* Research progress on the flash sintering mechanism of oxide ceramics and its application. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(5): 473.
- [102] 李健, 关丽丽, 王松宪, 等. 陶瓷材料闪烧制备技术研究进展. 中国陶瓷工业, 2018, **25**(6): 20.

- [103] FOROUGH P, DURYGIN A, SUN S C, *et al.* Flash sintering of tantalum-hafnium diboride solid solution powder. *Journal of Materials Research*, 2022, **37(13)**: 2150.
- [104] 李辰冉, 谢志鹏, 赵林. 碳化硅陶瓷材料烧结技术的研究与应用进展. *陶瓷学报*, 2020, **41(2)**: 137.
- [105] NAM M S, CHOI J H, JUNG I H, *et al.* In-situ fabrication and characterization of W-ZrC composites via pressureless reaction sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2024, **120**: 106573.
- [106] 陈玉峰, 洪长青, 胡成龙, 等. 空天飞行器用热防护陶瓷材料. *现代技术陶瓷*, 2017, **38(5)**: 311.
- [107] ZHANG W, CHEN L, XU C G, *et al.* Grain growth kinetics and densification mechanism of (TiZrHfVNBa)C high-entropy ceramic under pressureless sintering. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, **110**: 57.
- [108] FU Y Q, ZHANG Y L, CHEN H, *et al.* Ultra-high temperature resistance of one-dimensional hafnium carbide wrapped with pyrolytic carbon up to 2450 °C. *Corrosion Science*, 2022, **195**: 110015.
- [109] CHENG J, WANG X Z, WANG J, *et al.* Synthesis of a novel single-source precursor for HfC ceramics and its feasibility for the preparation of Hf-based ceramic fibres. *Ceramics International*, 2018, **44(6)**: 7305.
- [110] CAHILL J T, TURNER S, YE J C, *et al.* Ultrahigh-temperature ceramic aerogels. *Chemistry of Materials*, 2019, **31(10)**: 3700.
- [111] LI C Y, GAO R N, OUYANG H B, *et al.* Hierarchical porous (Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2})C high-entropy ceramics prepared by a self-foaming method for thermal insulation. *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, **13(7)**: 956.
- [112] 张丛, 李志鹏, 高晓菊, 等. 耐超高温陶瓷纤维制备研究综述. *陶瓷*, 2016(7): 9.
- [113] WANG W, WU Z W, SONG S C, *et al.* Facile preparation of a novel HfC aerogel with low thermal conductivity and excellent mechanical properties. *Gels*, 2023, **9(10)**: 839.
- [114] 李飞, 刘吉轩, 黄晓, 等. 多孔超高温陶瓷: 制备、结构及性能. *硅酸盐学报*, 2018, **46(12)**: 1669.
- [115] 鞠银燕, 宋士华, 陈晓峰. 多孔陶瓷的制备、应用及其研究进展. *硅酸盐通报*, 2007, **26(5)**: 969.
- [116] WEN Z H, TANG Z Y, LIU Y W, *et al.* Ultrastrong and high thermal insulating porous high-entropy ceramics up to 2000 °C. *Advanced Materials*, 2024, **36(14)**: 2311870.
- [117] QIU S H, ZOU J, LIU J J, *et al.* Achieving superhardness and enhanced toughness in high-entropy boride-based composites by tailoring their multi-scale microstructures. *Small*, 2025, **21(8)**: 2404632.
- [118] LI Q G, DONG S M, WANG Z, *et al.* Fabrication and properties of 3-D C_f/SiC-ZrC composites, using ZrC precursor and polycarbosilane. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95(4)**: 1216.
- [119] ZHANG M Y, LI K Z, SHI X H, *et al.* Effects of SiC interphase on the mechanical and ablation properties of C/C-ZrC-ZrB₂-SiC composites prepared by precursor infiltration and pyrolysis. *Materials & Design*, 2017, **122**: 322.
- [120] JIANG Y L, NI D W, DING Q, *et al.* Synthesis and characterization of nano-crystallized HfC based on an aqueous solution-derived precursor. *RSC Advances*, 2018, **8(69)**: 39284.
- [121] IONESCU E, BERNARD S, LUCAS R, *et al.* Polymer-derived ultra-high temperature ceramics (UHTCs) and related materials. *Advanced Engineering Materials*, 2019, **21(8)**: 1900269.
- [122] ZOU X G, NI D W, CHEN B W, *et al.* Fabrication and properties of C_f/Ta₄HfC₅-SiC composite via precursor infiltration and pyrolysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, **104(12)**: 6601.
- [123] RUBIO V, RAMANUJAM P, BINNER J. Ultra-high temperature ceramic composite. *Advances in Applied Ceramics*, 2018, **117(sup1)**: s56.
- [124] LIU Q M, ZHANG L T, LIU J, *et al.* The oxidation behavior of SiC-ZrC-SiC-coated C/SiC minicomposites at ultrahigh temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **93(12)**: 3990.
- [125] CAI F Y, NI D W, CHEN B W, *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.
- [126] CHEN X W, DONG S M, KAN Y M, *et al.* Microstructure and mechanical properties of three dimensional C_f/SiC-ZrC-ZrB₂ composites prepared by reactive melt infiltration method. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36(16)**: 3969.
- [127] CHEN X W, FENG Q, ZHOU H J, *et al.* Ablation behavior of three-dimensional C_f/SiC-ZrC-ZrB₂ composites prepared by a joint process of Sol-Gel and reactive melt infiltration. *Corrosion Science*, 2018, **134**: 49.
- [128] ZHAO Z G, LI K Z, LI W, *et al.* Ablation behavior of C/C-ZrC-SiC composites prepared by reactive melt infiltration under oxyacetylene torch at two heat fluxes. *Ceramics International*, 2018, **44(14)**: 17345.
- [129] CHEN X W, 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.
- [130] 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.
- [131] CHEN B W, NI D W, LU J, *et al.* Multi-cycle and long-term ablation behavior of C_f/ZrB₂-SiC composites at 2500 °C. *Corrosion Science*, 2021, **184**: 109385.
- [132] HU P, ZHANG D Y, 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.
- [133] 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.
- [134] CHEN B W, NI D W, LU J, *et al.* Microstructure and mechanical behaviors of 2D-C_f/ZrB₂-SiC composites at elevated temperatures. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42(13)**: 5410.
- [135] VINCI A, ZOLI L, SCITI D, *et al.* Mechanical behaviour of carbon fibre reinforced TaC/SiC and ZrC/SiC composites up to 2100 °C. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39(4)**: 780.
- [136] HU P, CHENG Y, GUO X, *et al.* Architectural engineering inspired method of preparing C_f/ZrC-SiC with graceful mechanical responses. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102(1)**: 70.
- [137] RUBIO V, BINNER J, COUSINET S, *et al.* Materials characterisation and mechanical properties of C_f-UHTC powder composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39(4)**: 813.
- [138] 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.
- [139] ZHAO Y Q, ZHU J Z, HE W Y, *et al.* 3D printing of unsupported multi-scale and large-span ceramic via near-infrared assisted direct ink writing. *Nature Communications*, 2023, **14**: 2381.
- [140] LU J, NI D W, LIAO C J, *et al.* Fabrication and microstructure evolution of C_{sf}/ZrB₂-SiC composites via direct ink writing and reactive melt infiltration. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, **10(6)**: 1371.

- [141] LU J, NI D W, CHEN B W, *et al.* Ablation behaviour of C_{57}/ZrB_2 -SiC composites fabricated by direct ink writing and reactive melt infiltration. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**(8): 3034.
- [142] MEI H, YAN Y K, FENG L P, *et al.* First printing of continuous fibers into ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102**(6): 3244.
- [143] CHEN S A, ZHANG C R, ZHANG Y D, *et al.* Effects of polymer derived SiC interphase on the properties of C/ZrC composites. *Materials & Design*, 2014, **58**: 102.
- [144] GUO S Q, KAGAWA Y, NISHIMURA T, *et al.* Thermal and electric properties in hot-pressed ZrB_2 - $MoSi_2$ -SiC composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(7): 2255.
- [145] TANG S F, DENG J Y, WANG S J, *et al.* Fabrication and characterization of an ultra-high-temperature carbon fiber-reinforced ZrB_2 -SiC matrix composite. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(10): 3320.
- [146] VINCI A, ZOLI L, LANDI E, *et al.* Oxidation behaviour of a continuous carbon fibre reinforced ZrB_2 -SiC composite. *Corrosion Science*, 2017, **123**: 129.
- [147] WYATT B C, NEMANI S K, HILMAS G E, *et al.* Ultra-high temperature ceramics for extreme environments. *Nature Reviews Materials*, 2024, **9**: 773.
- [148] CAI F Y, NI D W, ZHOU Z Y, *et al.* Ablation mechanism of $C/(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})$ -SiC composite during plasma ablation above 2000 °C. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, **213**: 109.
- [149] PAUL A, VENUGOPAL S, BINNER J G P, *et al.* UHTC-carbon fibre composites: preparation, oxyacetylene torch testing and characterisation. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **33**(2): 423.
- [150] TANG S F, DENG J Y, WANG S J, *et al.* Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, **465**(1/2): 1.
- [151] LUO L, LIU J P, DUAN L Y, *et al.* Multiple ablation resistance of La_2O_3/Y_2O_3 -doped C/SiC-ZrC composites. *Ceramics International*, 2015, **41**(10): 12878.
- [152] CHEN B W, NI D W, BAO W C, *et al.* Engineering C/ZrB_2 -SiC- Y_2O_3 for thermal structures of hypersonic vehicles with excellent long-term ultrahigh temperature ablation resistance. *Advanced Science*, 2023, **10**(34): 2304254.
- [153] ZENG Y, WANG D N, 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.
- [154] BACKMAN L, OPILA E J. Thermodynamic assessment of the group IV, V and VI oxides for the design of oxidation resistant multi-principal component materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(5): 1796.
- [155] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, *et al.* Entropy-stabilized oxides. *Nature Communications*, 2015, **6**: 8485.
- [156] 胡逗. 等离子喷涂 Zr 基陶瓷涂层成分结构优化与烧蚀防护机理研究. 西安: 西北工业大学博士学位论文, 2024.
- [157] 王雅雷. 化学气相渗透 TaC、SiC/TaC 改性 C/C 复合材料的制备及其力学性能. 长沙: 中南大学硕士学位论文, 2008.
- [158] 王雅雷. C/C 复合材料 HfC 抗烧蚀涂层的制备、结构及性能研究. 长沙: 中南大学博士学位论文, 2012.
- [159] 熊翔, 王雅雷, 李国栋, 等. CVI-SiC/TaC 改性 C/C 复合材料的力学性能及其断裂行为. *复合材料学报*, 2008, **25**(5): 91.
- [160] LIU L, LI H J, FENG W, *et al.* Effect of surface ablation products on the ablation resistance of C/C-SiC composites under oxyacetylene torch. *Corrosion Science*, 2013, **67**: 60.
- [161] HE Q C, LU J H, WANG Y W, *et al.* Effects of joint processes of CLVD and PIP on the microstructure and mechanical properties of C/C-ZrC composites. *Ceramics International*, 2016, **42**(15): 17429.
- [162] YAN C L, LIU R J, ZHA B L, *et al.* Fabrication and properties of 3-dimensional 4-directional C/HfC -SiC composites by precursor impregnation and pyrolysis process. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **739**: 955.
- [163] ZOU X G, NI D W, CHEN B W, *et al.* Ablation behavior and mechanisms of 3D- $C_f/Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ -SiC composite at temperatures up to 2500 °C. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**(4): 1284.
- [164] 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.
- [165] SUN Y N, YE L, ZHANG Y Q, *et al.* Synthesis of high entropy carbide ceramics via polymer precursor route. *Ceramics International*, 2022, **48**(11): 15939.
- [166] WANG H, CHEN X B, 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.
- [167] YANG Y, JAYARAMAN S, KIM D Y, *et al.* CVD growth kinetics of HfB₂ thin films from the single-source precursor $Hf(BH_4)_4$. *Chemistry of Materials*, 2006, **18**(21): 5088.
- [168] LU Y, CHEN F H, AN P F, *et al.* Polymer precursor synthesis of TaC-SiC ultrahigh temperature ceramic nanocomposites. *RSC Advances*, 2016, **6**(91): 88770.
- [169] 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.
- [170] MIAO Q, FU Y Q, CHEN H, *et al.* Simultaneous enhancement of mechanical and ablation properties of C/C composites modified by (Hf-Ta-Zr)C solid solution ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**(8): 3182.
- [171] 刘跃. 反应熔渗法制备超高温陶瓷改性 C/C 复合材料的研究. 西安: 西北工业大学博士学位论文, 2018.
- [172] MAKURUNJE P, MIDDLEBURGH S C, LEE W E. Addressing high processing temperatures in reactive melt infiltration for multiphase ceramic composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**(2): 183.
- [173] FITZER E, GADOW R. Fiber-reinforced silicon carbide. *American Ceramic Society Bulletin*, 1986, **65**(2): 326.
- [174] KRENKEL W. Cost effective processing of CMC composites by melt infiltration (LSI-process). 25th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials and Structures, Florida, 2001: 443.
- [175] WANG Y G, ZHU X J, ZHANG L T, *et al.* C/C-SiC-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with $Si_{0.87}Zr_{0.13}$ alloy. *Ceramics International*, 2012, **38**(5): 4337.
- [176] LIU Z Q, FU Q G, SHI H L, *et al.* Comparative study of microstructure and ablation behaviour of C/C-HfC-SiC composites prepared under two different conditions. *Materials Characterization*, 2022, **194**: 112467.
- [177] 李鑫港. 真空抽滤结合RMI制备C/C-ZrB₂-ZrC-SiC复合材料研究. 西安: 西北工业大学硕士学位论文, 2022.
- [178] 雷新英. ZrB_2 -SiC 改性高导热 C/C 复合材料的制备及性能研究. 西安: 西北工业大学硕士学位论文, 2024.
- [179] 付前刚, 董智杰, 胡逗, 等. 一种超高温陶瓷选区改性回转体 C/C 复合材料的真空抽滤装置: CN220989977U. 2024-05-24.
- [180] 张雨雷, 赵俊浩, 付艳芹, 等. 一种梯度分布高熵陶瓷-SiC 改性 C/C 复合材料及制备方法: CN117142870A. 2023-12-01.
- [181] MONTEVERDE F, SAVINO R, DE STEFANO FUMO M, *et al.*

- Plasma wind tunnel testing of ultra-high temperature $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ composites under hypersonic re-entry conditions. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, **30(11)**: 2313.
- [182] 庄磊. ZrC-SiC 改性 C/C 复合材料及其表面硅陶瓷涂层的研究. 西安: 西北工业大学博士学位论文, 2020.
- [183] SAVINO R, DE STEFANO FUMO M, SILVESTRONI L, *et al.* Arc-jet testing on HfB_2 and HfC -based ultra-high temperature ceramic materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28(9)**: 1899.
- [184] SHEN Q L, WANG T Y, SONG Q, *et al.* Unraveling of the laser drilling of carbon/carbon composites: ablation mechanisms, shape evolution, and damage evaluation. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2023, **184**: 103978.
- [185] TANG S F, HU C L. Design, preparation and properties of carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic composites for aerospace applications: a review. *Journal of Materials Science & Technology*, 2017, **33(2)**: 117.
- [186] LIU Y, FU Q G, WANG B B, *et al.* Ablation behavior of C/C-SiC-ZrB₂ composites in simulated solid rocket motor plumes. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **727**: 135.
- [187] LI Z Q, LI H J, ZHANG S Y, *et al.* Effect of reaction melt infiltration temperature on the ablation properties of 2D C/C-SiC-ZrC composites. *Corrosion Science*, 2012, **58**: 12.
- [188] CHEN S A, ZHANG C R, ZHANG Y D, *et al.* Mechanism of ablation of 3D C/ZrC-SiC composite under an oxyacetylene flame. *Corrosion Science*, 2013, **68**: 168.
- [189] FENG B, LI H J, ZHANG Y L, *et al.* Effect of SiC/ZrC ratio on the mechanical and ablation properties of C/C-SiC-ZrC composites. *Corrosion Science*, 2014, **82**: 27.
- [190] LI K Z, XIE J, FU Q G, *et al.* Effects of porous C/C density on the densification behavior and ablation property of C/C-ZrC-SiC composites. *Carbon*, 2013, **57**: 161.
- [191] 赵志刚. ZrC 基陶瓷掺杂碳/碳复合材料的烧蚀行为研究. 西安: 西北工业大学博士学位论文, 2019.
- [192] WALKER L S, CORRAL E L. Self-generating high-temperature oxidation-resistant glass-ceramic coatings for C-C composites using UHTCs. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, **97(9)**: 3004.
- [193] YAN M, LI H J, FU Q G, *et al.* Ablative property of C/C-SiC-HfC composites prepared via precursor infiltration and pyrolysis under 3000 °C oxyacetylene torch. *Acta Metallurgica Sinica: English Letters*, 2014, **27(6)**: 981.
- [194] LU J H, HAO K, LIU L, *et al.* Ablation resistance of SiC-HfC-ZrC multiphase modified carbon/carbon composites. *Corrosion Science*, 2016, **103**: 1.
- [195] LI W, LV J S, LI J T, *et al.* Superior ablation resistance of C/C-HfC-SiC composite sharp leading edges above 2500 °C prepared by precursor infiltration and pyrolysis. *Journal of Materiomics*, 2025, **11(2)**: 100879.
- [196] CHEN Y T, SUN W, XIONG X, *et al.* Microstructure, thermophysical properties, and ablation resistance of C/HfC-ZrC-SiC composites. *Ceramics International*, 2019, **45(4)**: 4685.
- [197] 张佳平. C/C 复合材料与涂层的镶嵌界面设计及基体掺杂 $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ 改性研究. 西安: 西北工业大学博士学位论文, 2019.
- [198] LIU Z Q, JIA Y J, HOU J Q, *et al.* C/C-HfC-SiC composites with simultaneous the resistance to ultra-high temperature airflow erosion and high temperature oxidation. *Journal of Materiomics*, 2025, **11(1)**: 100846.
- [199] DONG Z J, YU H Z, ZHANG Y, *et al.* C/C-HfC-ZrC composites with excellent long-term ablation performance prepared by combining PIP and RMI. *Ceramics International*, 2024, **50(8)**: 13912.
- [200] LI J C, ZHANG Y L, ZHAO Y X, *et al.* A novel $(\text{Hf}_{1/3}\text{Zr}_{1/3}\text{Ti}_{1/3})\text{C}$ medium-entropy carbide coating with excellent long-life ablation resistance applied above 2100 °C. *Composites Part B: Engineering*, 2023, **251**: 110467.
- [201] YE B L, WEN T Q, NGUYEN M C, *et al.* First-principles study, fabrication and characterization of $(\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})\text{C}$ high-entropy ceramics. *Acta Materialia*, 2019, **170**: 15.
- [202] YAN X L, CONSTANTIN L, LU Y F, *et al.* $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ high-entropy ceramics with low thermal conductivity. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101(10)**: 4486.
- [203] WANG Y C, REECE M J. Oxidation resistance of (Hf-Ta-Zr-Nb)C high entropy carbide powders compared with the component monocarbides and binary carbide powders. *Scripta Materialia*, 2021, **193**: 86.
- [204] FU Y Q, ZHANG Y L, LI T, *et al.* Effect of SiC on the anti-ablation resistance and flexural strength of (Hf-Ta-Zr)C-C/C composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44(1)**: 107.
- [205] HUANG D, LIU Q L, ZHANG Y F, *et al.* Ablation behavior and thermal conduction mechanism of 3D ZrC-SiC-modified carbon/carbon composite having high thermal conductivity using mesophase-pitch-based carbon fibers and pyrocarbon as heat transfer channels. *Composites Part B: Engineering*, 2021, **224**: 109201.
- [206] LIU L, LI H J, SHI X H, *et al.* Effect of Cu particles on the ablation properties of C/C composites. *Solid State Sciences*, 2013, **25**: 78.
- [207] 薛鹏飞, 张光喜, 崔红, 等. C/C-ZrC-Cu 复合材料的微观结构与抗烧蚀性能. 固体火箭技术, 2021, **44(1)**: 96.
- [208] ZHANG Y, LIU B, HU D, *et al.* ZrC modified carbon/carbon composites using ZrSi_2 and Zr-Cu alloys as reactive infiltrating materials: a comparative investigation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, **1003**: 175515.
- [209] 黄剑锋, 李贺军, 熊信柏, 等. 炭/炭复合材料高温抗氧化涂层的研究进展. 新型炭材料, 2005, **20(4)**: 373.
- [210] 汤素芳, 杨嘉, 唐鹏举, 等. C/SiC 复合材料表面抗氧化涂层研究进展. 材料工程, 2023, **51(3)**: 17.
- [211] 付前刚, 石慧伦. C/C 复合材料表面耐高温抗氧化硅基陶瓷涂层研究进展. 航空材料学报, 2021, **41(3)**: 1.
- [212] 张曦攀, 崔红, 胡杨, 等. 利用等离子喷涂制备 C/C 复合材料表面耐烧蚀抗氧化涂层的研究进展. 材料导报, 2023, **37(6)**: 84.
- [213] ZHU Y, CHENG L F, MA B S, *et al.* Effect of CVD ZrB_2 coating thickness on anti-ablation performance of C/SiC composites. *Ceramics International*, 2018, **44(7)**: 8166.
- [214] CHEN M M, LI H J, YAO X Y, *et al.* High temperature oxidation resistance of La_2O_3 -modified $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ coating for SiC-coated carbon/carbon composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **765**: 37.
- [215] YAO X Y, LI H J, ZHANG Y L, *et al.* A SiC/ZrB₂-SiC/SiC oxidation resistance multilayer coating for carbon/carbon composites. *Corrosion Science*, 2012, **57**: 148.
- [216] NIU Y R, WANG H Y, LI H, *et al.* Dense $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ composite coating fabricated by low pressure plasma spray (LPPS). *Ceramics International*, 2013, **39(8)**: 9773.
- [217] BARTULI C, VALENTE T, TULUI M. Plasma spray deposition and high temperature characterization of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ protective coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2002, **155(2/3)**: 260.
- [218] WANG R Q, WANG N, ZHU S Z, *et al.* Study on the mechanism of ultra-high temperature ablation of $\text{ZrB}_2\text{-SiC-TaSi}_2$ coatings by low-pressure plasma spraying on the C/C composites. *Ceramics International*, 2023, **49(7)**: 11344.
- [219] LIU T, ZHENG L L, ZHANG H. Effect of solid shield on coating properties in atmospheric plasma spray process. *Journal of*

- Thermal Spray Technology*, 2016, **25(8)**: 1502.
- [220] TULUI M, MARINO G, VALENTE T. Plasma spray deposition of ultra high temperature ceramics. *Surface and Coatings Technology*, 2006, **201(5)**: 2103.
- [221] SHUAI K, ZHANG Y L, FU Y Q, *et al.* MoSi₂-HfC/TaC-HfC multi-phase coatings synthesized by supersonic atmospheric plasma spraying for C/C composites against ablation. *Corrosion Science*, 2021, **193**: 109884.
- [222] 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.
- [223] PARTHASARATHY T A, RAPP R A, OPEKA M, *et al.* A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂. *Acta Materialia*, 2007, **55(17)**: 5999.
- [224] ZOU X, FU Q G, LIU L, *et al.* ZrB₂-SiC coating to protect carbon/carbon composites against ablation. *Surface and Coatings Technology*, 2013, **226**: 17.
- [225] SILVESTRONI L, MERIGGI G, SCITI D. Oxidation behavior of ZrB₂ composites doped with various transition metal silicides. *Corrosion Science*, 2014, **83**: 281.
- [226] LI B, LI H J, YAO X Y, *et al.* Ablation behavior of sharp leading edge parts made of rare earth La-compound modified ZrB₂ coated C/C composites. *Corrosion Science*, 2020, **175**: 108895.
- [227] LIU X Z, HAN W, WEN K, *et al.* Bimodal microstructure ZrB₂-MoSi₂ coating prepared by atmospheric plasma spraying for carbon/carbon composites against long-term ablation. *Ceramics International*, 2017, **43(18)**: 16659.
- [228] JAYASEELAN D D, ZAPATA-SOLVAS E, BROWN P, *et al.* In situ formation of oxidation resistant refractory coatings on SiC-reinforced ZrB₂ ultra high temperature ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95(4)**: 1247.
- [229] QIAN D Y, CHEN Y X, REN X R, *et al.* Effect of La₂O₃ content on the oxygen barrier ability of the HfB₂-SiC coating at 1773 K. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, **106(3)**: 2155.
- [230] BARGERON C B, BENSON R C, JETTE A N, *et al.* Oxidation of hafnium carbide in the temperature range 1400 to 2060 °C. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, **76(4)**: 1040.
- [231] WANG S L, LI K Z, LI H J, *et al.* Ablation behavior of CVD-ZrC coating under oxyacetylene torch environment with different heat fluxes. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, **48**: 108.
- [232] FENG G H, LI H J, YAO X Y, *et al.* Ablation resistance of TaC-modified HfC coating prepared by supersonic plasma spraying for SiC-coated carbon/carbon composites. *Ceramics International*, 2019, **45(14)**: 17936.
- [233] REN J C, ZHANG Y L, FU Y Q, *et al.* Effects of the second phase on the microstructure and ablation resistance of HfC coating on C/C composites. *Surface and Coatings Technology*, 2018, **344**: 250.
- [234] JIA Y J, LI H J, YAO X Y, *et al.* Long-time ablation protection of carbon/carbon composites with different-La₂O₃-content modified ZrC coating. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38(4)**: 1046.
- [235] FU Q G, ZHANG P, ZHUANG L, *et al.* Micro/nano multiscale reinforcing strategies toward extreme high-temperature applications: take carbon/carbon composites and their coatings as the examples. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, **96**: 31.
- [236] LIU B, SUN J, GUO L X, *et al.* Materials design of silicon based ceramic coatings for high temperature oxidation protection. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2025, **163**: 100936.
- [237] WANG Y J, LI H J, FU Q G, *et al.* SiC/HfC/SiC ablation resistant coating for carbon/carbon composites. *Surface and Coatings Technology*, 2012, **206(19/20)**: 3883.
- [238] CHEN Z K, XIONG X, LI G D, *et al.* Ablation behaviors of carbon/carbon composites with C-SiC-TaC multi-interlayers. *Applied Surface Science*, 2009, **255(22)**: 9217.
- [239] LOEHMAN R E, CORRAL E L. Multilayer ultra-high-temperature ceramic coatings: US20090366028. 2012-03-20.
- [240] HU D, FU Q G, LIU T Y, *et al.* Structural design and ablation performance of ZrB₂/MoSi₂ laminated coating for SiC coated carbon/carbon composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40(2)**: 212.
- [241] WANG Y J, LI H J, FU Q G, *et al.* Ablation behaviour of a TaC coating on SiC coated C/C composites at different temperatures. *Ceramics International*, 2013, **39(1)**: 359.
- [242] 任俊杰, 姚西媛, 李克智, 等. 超音速等离子喷涂制备 ZrB₂-SiC 基涂层 C/C 复合材料的氧化烧蚀性能研究. *中国材料进展*, 2017, **36(1)**: 75.
- [243] ZHOU L, ZHANG J P, HU D, *et al.* Investigation on the oxidation and ablation behaviors of HfB₂-SiC-Si/SiC-Si coatings for carbon/carbon composites. *Corrosion Science*, 2021, **190**: 109638.
- [244] LIU T, NIU Y R, LI C, *et al.* Ablation resistance of ZrC-MoSi₂/ZrC-SiC double-layered coating in a plasma flame. *Corrosion Science*, 2018, **145**: 239.
- [245] LI J H, ZHANG Y L, WANG H H, *et al.* Long-life ablation resistance ZrB₂-SiC-TiSi₂ ceramic coating for SiC coated C/C composites under oxidizing environments up to 2200 K. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **824**: 153934.
- [246] ZHANG P, FU Q G, CHENG C Y, *et al.* Comparing oxidation behaviors at 1773 K and 1793 K of HfB₂-MoSi₂/SiC-Si coating prepared by a combination method of pack cementation, slurry painting and *in situ* synthesis. *Surface and Coatings Technology*, 2020, **403**: 126418.