

SiC 颗粒含量对(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 陶瓷力学性能 及耐烧蚀性能的影响

彭裕超¹, 董源¹, 董顺¹, 夏莲森¹, 胡佩涛¹, 张幸红¹, 周延春²

(1. 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; 2. 苏州实验室, 苏州 215123)

摘要:多主元碳氮化物超高温陶瓷与传统体系相比具有更优异的高温稳定性及耐烧蚀性能, 但该类材料存在的本征脆性问题限制了其广泛应用。本研究通过引入第二相 SiC 颗粒(SiC_p), 采用机械合金化/原位氮化法结合放电等离子烧结技术制备了(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷, 并系统研究了 SiC_p 引入量对材料力学性能和耐烧蚀性能的影响规律。结果表明, 引入 SiC_p 有效提升了材料的力学性能, 当 SiC_p 的体积分数为 20%时, 材料的断裂韧性达到(5.18±0.24) MPa·m^{1/2}, 相比(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)陶瓷提升了 31.5%, 其断裂韧性提升可归因于引入 SiC_p 所诱导的裂纹偏转与分叉等增韧机制。进一步对材料进行 2100 °C/120 s 氧-乙炔焰流考核, 结果表明, 引入 SiC_p 还有效提升了材料的耐烧蚀性能。当 SiC_p 体积分数为 20%时, 材料的耐烧蚀性能最佳, 其质量烧蚀率与线烧蚀率达到-0.92 mg/s 和-1.17 μm/s, 优于多数已报道的传统超高温陶瓷。其耐烧蚀性能的提升可归因于高熔点复合氧化物骨架对低熔点 SiO₂ 流动相的钉扎作用, 以及两者协同形成的多元致密氧化物保护膜对氧扩散的抑制作用。上述结果表明, 引入适量 SiC_p 可有效解决多主元碳氮化物超高温陶瓷本征脆性难题, 协同提升材料力学与耐烧蚀性能, 相关成果可为新一代高性能热防护材料研制提供理论基础与数据支撑。

关键词:多主元碳氮化物陶瓷; SiC 颗粒; 力学性能; 耐烧蚀性能

中图分类号: TB35

文献标志码: A

文章编号:

Effect of SiC Particle Content on Mechanical Properties and Ablation Resistance of (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC Ceramics

PENG Yuchao¹, DONG Yuan¹, DONG Shun¹, XIA Liansen¹, HU Peitao¹, ZHANG Xinghong¹, ZHOU Yanchun²

(1. Center for Composite Materials and Structure, School of Astronautics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Suzhou Laboratory, Suzhou 215123, China)

Abstract: Compared to conventional ultra-high temperature ceramics (UHTCs), multi-principal carbonitride UHTCs exhibit superior high-temperature stability and ablation resistance. However, the inherent brittleness of these materials poses a significant constraint on their widespread applications. To overcome this drawback, in this study, (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC ceramics were fabricated by combining mechanical alloying/nitridation with spark plasma sintering through the introduction of a second-phase SiC particles (SiC_p) into the system, and influence of different SiC_p contents on the mechanical properties and ablation resistance of the materials was systematically investigated. The results indicate that incorporation of SiC_p effectively enhances the mechanical properties of the materials. When the volume fraction of SiC_p reaches 20%, the fracture toughness achieves (5.18±0.24) MPa·m^{1/2}, representing a substantial

收稿日期: 2025-10-21; 收到修改稿日期: 2025-12-17; 网上出版日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 国家自然科学基金(52272060, 52522203); 国家自然科学基金重点项目(52032003); 中央高校基本科研业务费专项资金(FRFCU5710050424)

National Natural Science Foundation of China (52272060, 52522203); National Key R&D Program of China (52032003); Fundamental Research Funds for the Central Universities (FRFCU5710050424)

作者简介: 彭裕超(1999-), 男, 博士研究生. E-mail: pycuchao@stu.hit.edu.cn

PENG Yuchao (1999-), male, PhD candidate. E-mail: pycuchao@stu.hit.edu.cn

通信作者: 董顺, 教授. E-mail: dongshun@hit.edu.cn

DONG Shun, professor. E-mail: dongshun@hit.edu.cn

enhancement of 31.5% compared to the (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N) ceramic. This improvement in fracture toughness can be attributed to toughening mechanisms including crack deflection and branching owing to the introduction of SiC_p. Further oxygen-acetylene ablation tests at 2100 °C for 120 s demonstrate that incorporation of SiC_p also significantly enhances the ablation resistance of the material. The optimal performance is achieved at a SiC_p volume fraction of 20%, with a mass ablation of -0.92 mg/s and a linear ablation of -1.17 μm/s, outperforming most reported conventional UHTCs. The enhancement in ablation resistance can be attributed to the pinning effect exerted by a high-melting-point multicomponent oxide skeleton on the low-melting-point SiO₂ phase, as well as the synergistic formation of a multicomponent dense oxide barrier that effectively suppresses oxygen diffusion. This work presents a strategy to resolve the intrinsic brittleness of multi-principal carbonitride UHTCs through the optimal incorporation of SiC_p, which concurrently improves the mechanical properties and ablation resistance. These results provide a theoretical foundation and experimental data for the design of advanced thermal protection materials.

Key words: multi-principal carbonitride ceramic; SiC particle; mechanical property; ablation resistance

多主元超高温陶瓷比传统二元超高温陶瓷具有更高的构型熵和更灵活的组分设计空间,表现出更好的高温稳定性以及更优异的力学性能^[1-2]。目前,多主元陶瓷体系发展迅速,已涵盖硼化物、碳化物、氮化物、硅化物、碳氮化物等多个体系^[3-5]。其中,以多主元碳氮化物为代表的多阴离子型多主元陶瓷体系比单阴离子型多主元陶瓷体系具有更高的构型熵,理论上具有更广阔的性能调控空间,有望支撑新一代高性能热防护材料研制^[4]。

与传统二元超高温陶瓷以及单阴离子型多主元超高温陶瓷类似,多主元碳氮化物超高温陶瓷主要以强共价键的方式结合。此外,不同元素的离子半径差异较大,容易引起晶格畸变,阻碍位错滑移,导致多主元碳氮化物超高温陶瓷存在脆性较大的问题^[6]。因此,需对多主元碳氮化物超高温陶瓷进行增强增韧,以提升其服役可靠性。已有研究表明,引入 SiC 第二相是增强增韧碳化物高熵陶瓷的有效手段之一。2020 年, Lu 等^[7]通过放电等离子烧结技术成功制备了(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C-SiC 复相陶瓷。结果表明,引入 SiC 颗粒能够抑制(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C 晶粒异常长大,促进其致密化,从而有效提升了材料的弯曲强度和断裂韧性。此外,向多主元陶瓷中引入 SiC 颗粒,在提升其断裂韧性的同时,还能改善其耐烧蚀性能。2022 年, Guo 等^[8]通过放电等离子烧结技术成功制备了(Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C-SiC 复相陶瓷。SiC 在烧蚀过程中形成 CO、CO₂、SiO 气体和熔融的 SiO₂ 流动相。一方面,黏稠的 SiO₂ 流动相填充孔隙缺陷,抑制氧扩散;另一方面,(Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C 单相固溶体发生晶格畸变,阻碍氧侵入和金属原子向外迁移。经 2000 °C/120 s 氧-乙炔焰流考核,(Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C-SiC 的质量烧蚀率和线烧蚀率明显优于

(Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C。尽管引入 SiC 第二相已被证实为提升碳化物高熵陶瓷力学与耐烧蚀性能的有效策略,但现有工作主要集中于单阴离子型高熵陶瓷体系。本工作将 SiC 第二相增韧策略拓展至(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)这一多阴离子型多主元碳氮化物陶瓷新体系,旨在协同提升其力学性能和耐烧蚀性能,同时探索不同 SiC_p 引入量对其力学性能与耐烧蚀性能的影响。

为此,本研究首先通过机械合金化/原位氮化法制备了(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)单相多主元陶瓷粉体,再结合放电等离子烧结技术,制备了含不同 SiC_p 体积分数的(0~25%)的(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷块体材料;通过不同表征手段分析样品的物相组成及微观结构,以揭示 SiC_p 含量对(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷力学性能与耐烧蚀性能的影响。

1 实验方法

1.1 样品制备

以 Ti、Hf、Ta、Cr、ZrH₂ 粉体(北京华威锐科化工有限公司,粉体平均粒径约为 10 μm,粉体纯度不低于 99%)为金属源,以炭黑(北京华威锐科化工有限公司,粉体粒径为 1~3 μm,粉体纯度不低于 99%)为碳源,以 N₂(哈尔滨抚顺气体公司,气体纯度不低于 99.9%)为氮源,采用机械合金化/原位氮化法制备(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)陶瓷粉体。以无水乙醇(天津市富宇精细化工有限公司,分析纯)为介质,按照 Ti : Zr : Hf : Ta : Cr : C = 2 : 3 : 3 : 1 : 1 : 7 的化学计量比称取相应原料粉体,行星球磨 6 h 实现均匀混合。将球磨后的粉料置于 10 Pa、60 °C 真空条件下干燥 24 h,经玛瑙研钵研磨并转移至硬质合金

模具中,采用压片机在 15 MPa 条件下干压成型,获得直径 40 mm、厚度约 5 mm 的素坯。将石墨纸包覆的素坯置于管式炉中进行热处理:在持续氮气气氛下以 5 °C/min 的速率升温至 800 °C;以 3 °C/min 的速率升温至 1550 °C 并保温 2 h;以 3 °C/min 的速率降温至 500 °C 后随炉冷却。最终研碎烧结坯体,过 200 目(0.075 mm)筛网,获得(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)单相多主元陶瓷粉体。

为研究 SiC_p(北京华威锐科化工有限公司,粉体粒径为 1~3 μm,粉体纯度不低于 99%)含量对材料性能的影响,以无水乙醇为介质,将不同体积分数的 SiC_p 和(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)单相多主元陶瓷粉体混合球磨 6 h,经 60 °C 真空干燥、研磨,获得混合粉体。随后通过放电等离子烧结(烧结压力为 40 MPa,烧结温度为 1850 °C,保温时间为 15 min)、打磨和抛光过程,获得(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷块体材料。根据 SiC_p 体积占比,将样品分别命名为 CC-*x*-SiC_p(*x*=0, 10, 15, 20, 25),其中, *x* 代表 SiC_p 的体积分数。

1.2 性能测试与表征

采用阿基米德排水法测试样品的体积密度(ρ),取 5 次测量后的平均值为最终结果,计算公式见式(1)^[9]。

$$\rho = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \rho_0 \quad (1)$$

式中, m_1 、 m_2 、 m_3 分别为样品的干重、浮重、湿重; ρ_0 为去离子水的密度。

采用 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD; Cu-K α , χ 'PERT, 荷兰)分析样品的相组成、晶胞常数,再结合岩盐型晶体结构特点得到对应的理论密度(ρ_t),最后计算出样品的相对致密度(ρ_r),计算公式见式(2)^[10]。

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_t} \times 100\% \quad (2)$$

采用场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM; Helios Nanolab 600i, 美国)分析材料的微观结构形貌,主要观察陶瓷块体抛光表面、断口表面以及裂纹扩展形貌。同时,采用 SEM 附带的 X 射线能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)分析样品的化学组成和元素分布情况。

根据国家标准 GB/T 16534—2009,采用维氏硬度计(Tukon 2500, 美国)测量样品的维氏硬度(H_V),设置载荷为 9.8 N(1 kg),保压时间为 15 s,每个样品至少测量 5 个点,以平均值表示,计算公式见式

(3)^[10]。

$$H_V = 1854.4 \frac{4F}{(d_1 + d_2)^2} \quad (3)$$

式中, F 为施加载荷; d_1 、 d_2 为压痕对角线长度。

采用压痕法测量样品的断裂韧性(K_{IC}),测试条件与维氏硬度的测试条件相同,计算公式见式(4)^[10-11]。

$$K_{IC} = F \left[\pi \left(\frac{C_1 + C_2}{4} \right) \right]^{\frac{3}{2}} (\tan \beta)^{-1} \quad (4)$$

式中, F 为施加载荷; C_1 、 C_2 为对角裂纹长度; β 为常量($\beta=68^\circ$)。

根据 GJB 323A—1996 测试标准,采用氧-乙炔焰流考核样品(尺寸为 $\phi 20 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$)的烧蚀性能,根据质量烧蚀率(R_m)和线烧蚀率(R_d)评价样品的耐烧蚀性能,计算公式见式(3)和式(4)^[12-14]。

$$R_m = \frac{m_0 - m_4}{t} \quad (5)$$

$$R_d = \frac{d_3 - d_4}{t} \quad (6)$$

式中, m_0 、 m_4 分别为考核前后样品的质量; d_3 、 d_4 为考核前后样品中心区域的厚度; t 为考核时间。

2 结果与讨论

2.1 物相组成与显微结构

图 1 为放电等离子烧结法(1850 °C/15 min/40 MPa)制备的不同 SiC_p 含量的(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷的 XRD 图谱。从图 1(a)可以发现,CC-*x*-SiC_p(*x*=0, 10, 15, 20, 25)的主相均为具有岩盐型结构的(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)相。此外,与 CC-0-SiC_p 相比,引入 SiC_p 的样品 CC-*x*-SiC_p(*x*=10, 15, 20, 25)可以检测到 SiC 相的衍射峰,且(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)基体相的衍射峰位置未发生显著偏移,表明 SiC 与(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)基体之间具有良好的化学相容性。SiC 相在 $2\theta=35.5^\circ$ 、 41.4° 和 60.1° 处出现特征衍射峰,分别归属于 β -SiC 的(111)、(200)及(220)晶面^[15]。对 $2\theta=35.5^\circ$ 附近 SiC 相的衍射峰进行放大(图 1(b)),可以发现,随着 SiC_p 体积分数增加, SiC 相衍射峰呈现逐渐增强的趋势,表明不同体积分数的 SiC_p 已成功引入(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)基体中。

图 2 为不同 SiC_p 含量的(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷的抛光表面 SEM 照片。显微形貌分析表明,样品表面平整致密,无明显孔洞或裂纹等缺陷。样品表面分布着黑、灰两色区域,黑色区域呈弥

散状均匀分布于灰色区域中。进一步观察发现,随着 SiC_p 含量增加,黑色区域面积占比增大,初步判定黑色区域对应 SiC 相,灰色区域对应 (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)基体相。

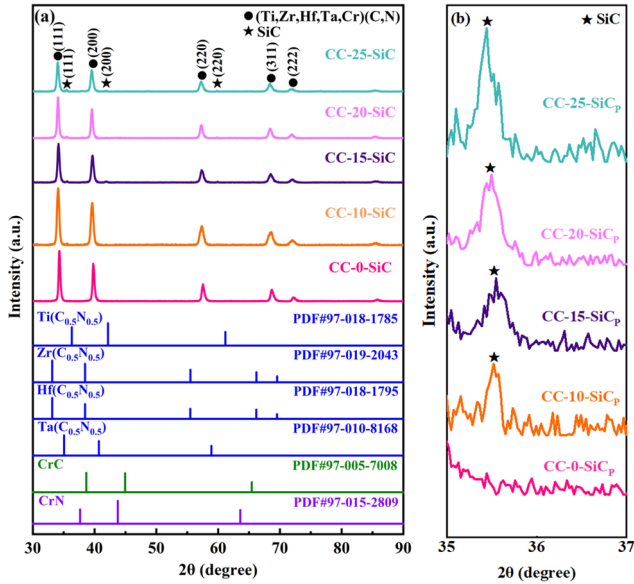


图1 不同 SiC_p 含量的(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC ceramics with various SiC_p contents
(a) Overall XRD pattern; (b) Enlarged view in the range of $2\theta=35^{\circ}\text{--}37^{\circ}$

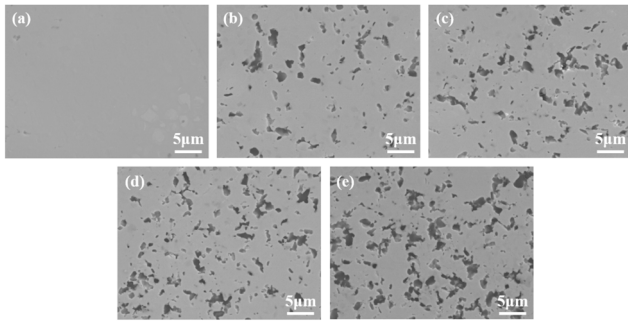


图2 不同 SiC_p 含量的(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷的抛光表面 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the polished surfaces of (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC ceramics with various SiC_p contents
(a) CC-0-SiC_p; (b) CC-10-SiC_p; (c) CC-15-SiC_p; (d) CC-20-SiC_p; (e) CC-25-SiC_p

图 S1 为 CC-20-SiC_p 的抛光表面 SEM 照片及 EDS 元素分布图。从图 S1 可以发现,灰色区域主要对应 Ti、Zr、Hf、Ta、Cr 元素,黑色区域主要对应 Si 元素,进一步验证了灰色区域为 (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)基体相,黑色区域为 SiC 相。此外,Ti、Zr、Hf、Ta、Cr、C 及 N 元素均呈现相对均

匀的分布特征,且未观察到明显的元素偏聚现象,进一步证实了 SiC 相与多主元基体之间具有良好的化学相容性。表 S1 为不同 SiC_p 含量的 (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷的实际密度、理论密度和相对致密度。由表 S1 可知,CC-0-SiC_p、CC-10-SiC_p、CC-15-SiC_p、CC-20-SiC_p、CC-25-SiC_p 的相对致密度分别为 97.2%、97.8%、98.3%、98.8% 和 97.5%。在一定范围内,复相陶瓷的相对致密度随着 SiC_p 体积分数增加呈现先升高后降低的趋势,这一结果表明引入适量 SiC_p 有助于促进复相陶瓷致密化,提高材料的相对致密度^[16]。引入 SiC_p 后,分布在晶界处的 SiC_p 通过钉扎晶界和抑制晶粒生长促进 (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷致密化。当 SiC_p 体积分数进一步增加到 25% 时,部分 SiC_p 颗粒可能发生团聚,抑制复相陶瓷烧结,从而导致 (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷相对致密度略微下降^[17]。

图 S2 为不同 SiC_p 含量的 (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷的断口 SEM 照片及晶粒尺寸分布图。从断口 SEM 照片可以发现,灰色晶粒为 (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)基体相,主要表现为断面平坦的穿晶断裂特征,少量表现为维持原始晶粒状态的沿晶断裂特征;黑色晶粒为 SiC 增强相,其断裂模式以沿晶断裂为主,少量发生穿晶断裂现象^[10]。相关研究结果表明^[18],第二相颗粒在烧结过程中能够通过钉扎基体相晶粒来阻碍晶界迁移和抑制晶粒长大,有利于降低陶瓷基体相晶粒的长大速率。由样品的晶粒尺寸分布图可知,随着 SiC_p 体积分数增大,样品的平均晶粒尺寸逐渐减小,验证了引入 SiC_p 对 (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)晶粒长大的抑制作用。

2.2 力学性能

图 3 为不同 SiC_p 含量的 (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷的力学性能对比图及 CC-20-SiC_p 的压痕形貌、裂纹扩展 SEM 照片。从图 3(a)可以发现,随着 SiC_p 含量增加,样品的维氏硬度先升高后下降。其中,CC-20-SiC_p 的维氏硬度最高,达到 (24.91 ± 0.78) GPa,比 CC-0-SiC_p $((21.58 \pm 0.36)$ GPa)提高了 15.4%。这是由于 SiC 本身硬度较高,且 SiC 增强相可通过晶界钉扎与细晶强化作用进一步提升材料的硬度。然而,当 SiC_p 体积分数进一步增加至 25% 时,样品致密度减小,导致其硬度也随之下降^[17]。

从图 3(b)可以发现,随着 SiC_p 含量增加,样品的断裂韧性逐渐升高,表明 SiC 第二相具有较好的增韧作用。其中,CC-20-SiC_p 具有较高的断裂韧性,

达到 $(5.18 \pm 0.24) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 比 CC-0-SiC_p ($(3.94 \pm 0.19) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) 提高了 31.5%。研究表明, 多主元陶瓷基体与 SiC_p 的热膨胀系数不同, 在放电等离子烧结冷却过程中, 基体相和第二相之间的热失配会导致形成残余应力场, 这种应力场能促使裂纹闭合, 耗散裂纹扩展的驱动力。同时, 当裂纹扩展到第二相 SiC_p 周围时, 倾向于沿两相界面扩展, 引起裂纹偏转或分叉, 从而起到增韧作用^[19]。以 CC-20-SiC_p 为例, 观察其压痕形貌、裂纹扩展 SEM 照片可以发现, SiC_p 具有阻碍裂纹扩展的作用。相比于单相多主元陶瓷较为平直的裂纹扩展路径, CC-20-SiC_p 中的裂纹发生了偏转和分叉, 其裂纹扩展路径更为蜿蜒曲折。

裂纹偏转延长了扩展路径, 裂纹分叉降低了尖端应力, 两者共同作用增大了裂纹扩展所需的能量。此外, 还可以观察到部分裂纹遇到 SiC_p 时未发生偏转, 而是直接穿过 SiC_p 晶粒, 作为裂纹尖端另一能量耗散途径, 进一步提高了 (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷的断裂韧性。综上所述, 引入适量的 SiC_p 能够通过诱导裂纹偏转、裂纹分叉和穿晶断裂等增韧机制有效提高 (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N) 陶瓷的断裂韧性。在一定范围内, 随着 SiC_p 含量增大, 裂纹扩展过程中与 SiC_p 相互作用的概率随之提升, 样品的断裂韧性也就越高。

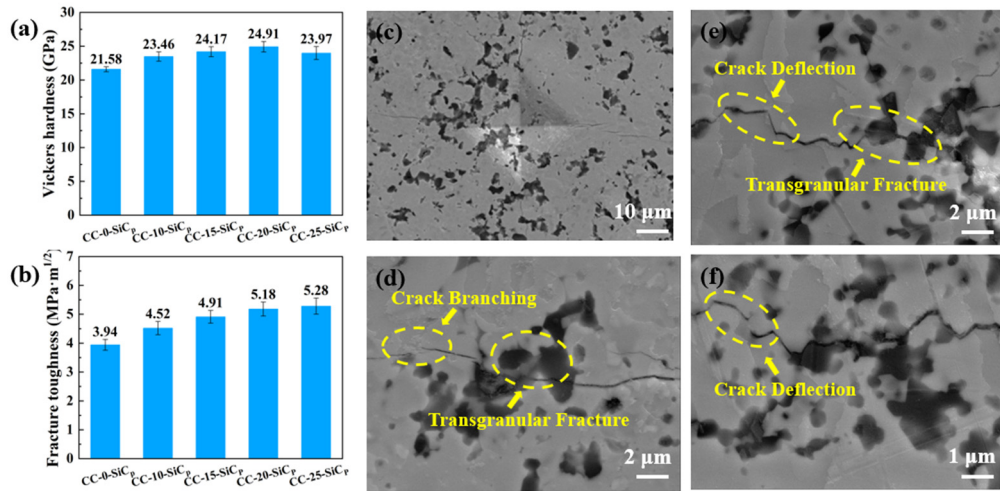


图3 不同 SiC_p 含量的 (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷的力学性能及 CC-20-SiC_p 的压痕形貌、裂纹扩展 SEM 照片

Fig. 3 Mechanical properties of (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC ceramics with various SiC_p contents and SEM images of indentation morphology and crack propagation in CC-20-SiC_p

(a) Vickers hardness; (b) Fracture toughness; (c) Indentation morphology; (d-f) Crack propagation paths

图4 为本工作与部分文献报道的超高温陶瓷的力学性能对比(详细数据见表 S2)^[20-24]。与近年来文献报道的多元碳化物、硼化物及多主元氮化物超高温陶瓷体系相比, 本研究获得的

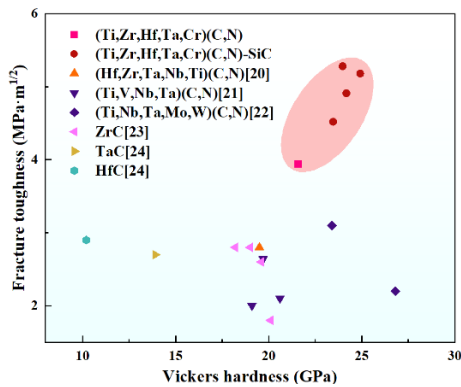


图4 本工作与部分文献报道的超高温陶瓷的力学性能对比图^[20-24]

Fig. 4 Comparison of mechanical properties of the UHTCs between this work and selected references^[20-24]

(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷在保持较高硬度的同时, 其断裂韧性也处于较高水平, 为其在热防护结构中的应用提供了理论基础和数据支撑。

2.3 耐烧蚀性能

面对高速飞行器严苛的服役环境, 材料的力学性能并不是唯一要求, 还需要兼具耐烧蚀性能。为此, 本研究对 (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N) 单相多主元陶瓷及 (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷的耐烧蚀性能进行了 2100 °C/120 s 氧-乙炔焰流考核。

图5 为不同 SiC_p 含量的 (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷烧蚀前后的宏观形貌及烧蚀后的 XRD 图谱。对比烧蚀前后的宏观照片可以发现, 烧蚀前的样品表面平整致密, 未见明显孔洞和裂纹等缺陷; 烧蚀后的样品表面形成了淡黄色氧化覆盖层, 其中, CC-0-SiC_p 表面边缘部分剥落, 烧蚀中心局部隆起, 伴随放射状裂纹向边缘延伸; CC-10-SiC_p、CC-15-

SiC_p、CC-20-SiC_p 和 CC-25-SiC_p 表面边缘完整无剥落, 烧蚀中心存在密集鼓泡群。这一现象表明, 引入 SiC_p 可以有效抑制高温氧化引起的样品结构破坏。分析考核后样品表面的 XRD 图谱可以发现, CC-0-SiC_p 样品表面的主要氧化产物包括 ZrO₂、HfO₂、ZrTiO₄、HfTiO₄、CrO_x(Cr₂O₃、CrO₂、Cr₅O₁₂)、TaZr_{2.75}O₈、TiTa₂O₇ 和 CrTaO₄^[25]。即在高温考核过程中, 样品表面发生多重氧化反应。CO、CO₂、NO、NO₂ 等气体产物挥发, 固体产物与 (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N) 基体相之间热应力失配, 从而引发烧蚀中心局部隆起和边缘剥落现象; 同时 Hf/Zr

优先氧化形成高熔点氧化物骨架, 在与 Ta/Cr 低熔点氧化物共存时, 热膨胀系数差异促使局部应力集中, 导致裂纹形成与扩展。引入 SiC_p 后, 样品表面观察到了 ZrSiO₄、HfSiO₄ 和 SiO₂。这些物相的形成表明样品表面氧化行为发生改变, SiC 的氧化气相产物(如 SiO/CO)被其液相产物 SiO₂ 熔体包裹, 形成了封闭气泡结构, 导致烧蚀表面出现鼓泡群; 其次, SiO₂ 熔体填充材料内部孔隙和晶界缺陷, 实现裂纹自愈合, 抑制了氧扩散和氧化层剥落, 有效提升了材料整体的耐烧蚀性能。

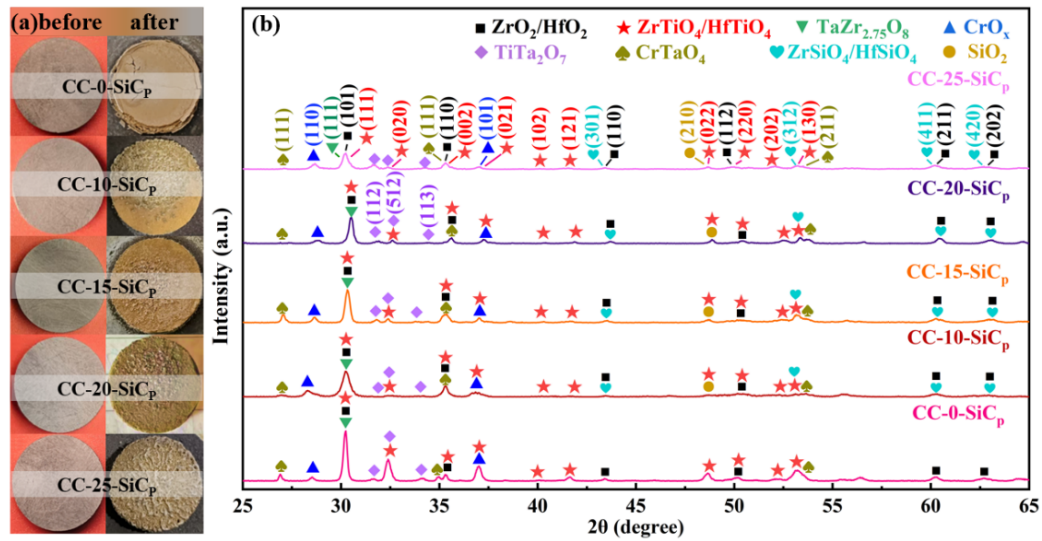


图 5 不同 SiC_p 含量的 (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷(a)烧蚀前后的宏观形貌及(b)烧蚀后的 XRD 图谱

Fig. 5 (a) Macroscopic morphologies before and after ablation tests and (b) XRD patterns after ablation tests of (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC ceramics with various SiC_p contents

图 S3 为 CC-20-SiC_p 考核后的表面 SEM 照片及其 EDS 元素分布图。由图 S3(a~d)可知, CC-20-SiC_p 经 2100 °C/120 s 氧-乙炔焰流考核后, 其表面呈现出明显的区域分化特征: 中心区凹凸不平, 有明显机械冲刷痕迹, 呈现出多孔骨架结构, 骨架主要成分为 ZrO₂ 和 HfO₂, 其间隙充满 SiO₂ 熔体; 相比中心区, 过渡区表面起伏程度有所降低, 孔洞数量减少, 氧化物骨架结合分布其间的流动熔融相形成连续的一体化结构; 边缘区则相对致密, 表面覆盖着一层氧化物, 分布着密集的球状凸起。由图 S3(e~l)可知, CC-20-SiC_p 表面骨架对应 Ti、Zr、Hf、Ta、Cr、O 元素, 间隙主要对应 Si、O 元素(各区域骨架、间隙处元素比例见图 S4)。其中, Zr、Hf 元素相对集中于考核中心区, 在过渡区和边缘区含量相对较少。Zr、Hf 在考核温度下为优先氧化元素^[26], 考核中心形成以 ZrO₂、HfO₂ 为主的高熔点氧化物。随着表面

温度升高, 部分 ZrO₂、HfO₂ 转变为 ZrTiO₄、HfTiO₄、TaZr_{2.75}O₈、ZrSiO₄ 和 HfSiO₄ 等复杂氧化物, 与 Cr₂O₃ 一起进一步填充骨架, 使得高熔点耐烧蚀骨架在高速气流下具有较好的机械稳定性, 避免受机械冲刷作用而扩散迁移到过渡区和边缘区。而 Ti、Ta、Cr、Si 元素对应的氧化物(TiO₂、SiO₂、TiTa₂O₇ 和 CrTaO₄)熔点低于 ZrO₂ 和 HfO₂, 在考核温度下基本处于熔融状态, 即使高熔点氧化物骨架或颗粒对熔融流动相氧化物具有钉扎作用, 但还是不可避免被高速氧气、乙炔气流冲刷到过渡区和边缘区。熔融流动相氧化物填充了材料表面的烧蚀缺陷, 形成连续保护层, 从而降低了氧气的扩散速率, 阻止材料内部进一步氧化, 有效提升了材料的耐烧蚀性能。

根据相关研究^[27-31]的评估标准, 当材料经氧-乙炔焰流考核后未出现裂纹, 且其质量烧蚀率和线烧蚀率的绝对值维持在较低水平时, 可判定该材料

具备优异的耐烧蚀性能。表 S3 列出了 2100 °C/120 s 氧 - 乙炔考核后不同 SiC_p 含量的 (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷的质量烧蚀率和线烧蚀率。图 6 为本工作与部分文献报道的超高温陶瓷的烧蚀性能对比图(详细数据见表 S4)^[8, 32, 33-36]。基于图 6 的比对结果和表 S3 列举的数据可以发现, CC-20-SiC_p 表现出最佳的耐烧蚀特性(质量烧蚀率为-0.92 mg/s, 线烧蚀率为-1.17 μm/s), 且其烧蚀性能明显优于部分已报道的超高温陶瓷材料。根据样品烧蚀率的变化情况, 本研究认为在 2100 °C/120 s 氧 - 乙炔焰流考核条件下, 未引入 SiC_p 的 (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)陶瓷发生氧化, 其气相产物(CO、CO₂、NO_x等)挥发, 固相产物(ZrO₂、HfO₂等)以多孔蓬松形态残留于表面, 导致样品宏观增厚与增重, 表现为负质量烧蚀率与线烧蚀率。引入 SiC_p 后, 其氧化产物 SiO₂ 熔体受高熔点氧化物骨架钉扎, 填充基体中的孔隙与微裂纹, 抑制氧扩散。随着 SiC_p 含量增加, SiO₂ 熔体黏度提升, 保护层致密性增强, 进一步抑制氧扩散, 样品质量烧蚀率和线烧蚀率也随之提升。然而, 当 SiC_p 体积分数达 25%时, 在烧蚀中心区域的低氧分压环境下, 过量 SiO₂ 易转变为 SiO 气体挥发, 在一定程度上影响了表面流动相保护层的致密性, 削弱了氧扩散的抑制效果。在高速气流冲刷下, 样品表面易形成更为蓬松的氧化物层, 导致样品质量烧蚀率与线烧蚀率降低。

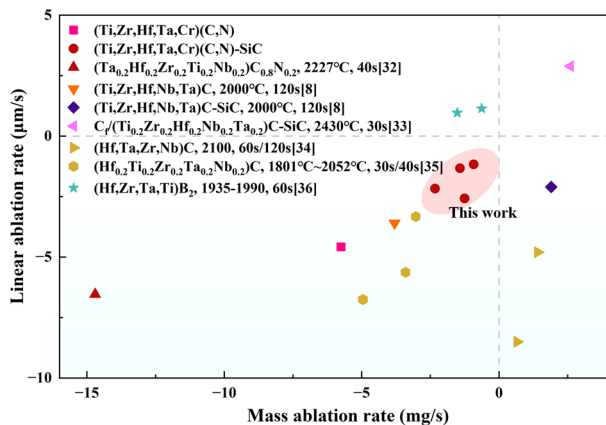


图6 本工作与部分文献报道的超高温陶瓷的烧蚀性能对比图^[8, 32, 33-36]

Fig. 6 Comparison of ablation performance of the UHTCs between this work and selected references^[8, 32, 33-36]

3 结论

本研究以 Ti、Zr、Hf、Ta、Cr、ZrH₂ 和 SiC_p 为原料, 采用机械合金化/原位氮化法, 结合放电等离子烧结技术, 制备了五种不同 SiC_p 含量(体积分数

为 0~25%)的(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷材料, 探究了 SiC_p 含量对其力学性能和耐烧蚀性能的影响规律, 主要结论如下。

(1) 在 (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N) 体系中引入适量 SiC_p 促进了复相陶瓷的致密化, 在相同烧结条件下有效提升了其相对致密度。此外, SiC_p 较均匀地分布在陶瓷基体中, 起到了细化晶粒的作用。

(2) 在 (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N) 体系中引入适量 SiC_p 可以有效提升其力学性能。当 SiC_p 的体积分数为 20%时, (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 表现出最佳综合力学性能, 其维氏硬度和断裂韧性由 (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N) 的 (21.58±0.36) GPa 和 (3.94±0.19) MPa·m^{1/2} 提升至 (24.91±0.78) GPa 和 (5.18±0.24) MPa·m^{1/2}, 其断裂韧性的提升主要归因于引入 SiC_p 后产生的裂纹偏转、裂纹分叉和穿晶断裂增韧机制。

(3) 在 (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N) 体系中引入适量 SiC_p 可以有效提升其耐烧蚀性能。其中, CC-20-SiC_p 的耐烧蚀性能最佳, 在 2100 °C/120 s 氧-乙炔焰流考核条件下, 其质量烧蚀率和线烧蚀率分别为-0.92 mg/s 和 -1.17 μm/s。在考核过程中, (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷存在动态氧化、机械冲刷和气体挥发三种现象。其烧蚀机理主要为以 Zr/Hf 为主的高熔点复合氧化物骨架对低熔点 SiO₂ 熔融相的钉扎作用, 以及两者协同形成的多元致密氧化物保护膜对氧扩散的抑制作用。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250410> 查看。

参考文献:

- [1] XIANG H M, XING Y, DAI F Z, *et al.* High-entropy ceramics: present status, challenges, and a look forward. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, **10(3)**: 385.
- [2] OSES C, TOHER C, CURTAROLO S. High-entropy ceramics. *Nature Reviews Materials*, 2020, **5(4)**: 295.
- [3] LIU G A, FANG C, LI M L, *et al.* Breaking conventional understanding: superior oxidation resistance of a novel Ta and Mo containing high-entropy transition metal diboride. *Journal of Materials Science & Technology*, 2026, **252**: 313.
- [4] ZHANG P, LIU X J, HE G Y, *et al.* Novel high-entropy ultra-high temperature ceramics with enhanced ablation resistance. *Rare Metals*, 2024, **43(12)**: 6559.

- [5] CHEN S, WANG T, WANG X L, *et al.* Structural origin of enhanced storage energy performance and robust mechanical property in A-site disordered high-entropy ceramics. *Rare Metals*, 2025, **44(1)**: 551.
- [6] CAO Z N, SUN J L, MENG L T, *et al.* Progress in densification and toughening of high entropy carbide ceramics. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, **161**: 10.
- [7] LU K, LIU J X, WEI X F, *et al.* Microstructures and mechanical properties of high-entropy ($\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}$)C ceramics with the addition of SiC secondary phase. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40(5)**: 1839.
- [8] GUO W J, HU J, YE Y C, *et al.* Ablation behavior of (TiZrHfNbTa)C high-entropy ceramics with the addition of SiC secondary under an oxyacetylene flame. *Ceramics International*, 2022, **48(9)**: 12790.
- [9] 杜百合. ZrB₂ 基超高温陶瓷的力学性能与热响应行为研究. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2021.
- [10] 罗嗣春. ($\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}$)C_x 基高熵碳化物陶瓷的制备与性能研究. 广州: 广东工业大学博士学位论文, 2022.
- [11] EVANS A G, CHARLES E A. Fracture toughness determinations by indentation. *Journal of the American Ceramic Society*, 1976, **59(7/8)**: 371.
- [12] LI J C, ZHANG Y L, ZHAO Y X, *et al.* A novel ($\text{Hf}_{1/3}\text{Zr}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}$)C medium-entropy carbide coating with excellent long-life ablation resistance applied above 2100 °C. *Composites Part B: Engineering*, 2023, **251**: 110467.
- [13] XIE F, YIN J, XIONG X, *et al.* High-temperature oxidation and ablation behavior of ($\text{Zr}_{1/3}\text{Hf}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}$)C ceramic. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44(16)**: 116784.
- [14] 王皓轩. 高熵碳化物基陶瓷的抗氧化和抗烧蚀性能研究. 西安: 西北工业大学博士学位论文, 2021.
- [15] 吕学文. 碳化硅纳米颗粒增韧碳化硅陶瓷的制备及力学性能研究. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2021.
- [16] SONG W Y, LU Y J, YANG L T, *et al.* Enhancement of densification and mechanical property of ($\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}$)N high-entropy bulk ceramic via silicon carbide addition. *Journal of Advanced Ceramics*, 2025, **14(1)**: 9221004.
- [17] 魏红康, 张玉军, 邓翔宇. SiC_p/B₄C 复合陶瓷的热压烧结及组织性能. 中国陶瓷, 2010, **46(9)**: 14.
- [18] LIU J X, HUANG X, ZHANG G J. Pressureless sintering of hafnium carbide-silicon carbide ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96(6)**: 1751.
- [19] GOGOTSI Y G. Particulate silicon nitride-based composites. *Journal of Materials Science*, 1994, **29(10)**: 2541.
- [20] WEN T Q, YE B L, NGUYEN M C, *et al.* Thermophysical and mechanical properties of novel high-entropy metal nitride-carbides. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103(1)**: 6475.
- [21] HAN X Q, LIN N, LI A Q, *et al.* Microstructure and characterization of (Ti, V, Nb, Ta)(C, N) high-entropy ceramic. *Ceramics International*, 2021, **47(24)**: 35105.
- [22] ZHOU Y Z, LUO S C, GUO W M, *et al.* Preparation of high-entropy (Ti, Nb, Ta, Mo, W)(C, N) ceramics via carbothermal reduction nitridation using different carbon source. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44(3)**: 1404.
- [23] 项铭禹. ZrC 陶瓷及其复合材料的制备过程与机理研究. 武汉: 武汉理工大学博士学位论文, 2018.
- [24] CEDILLOS-BARRAZA O, GRASSO S, AL NASIRI N, *et al.* Sintering behaviour, solid solution formation and characterisation of TaC, HfC and TaC-HfC fabricated by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36(7)**: 1539.
- [25] ZHANG S, WANG X H, ZHANG C, *et al.* Microstructure, elastic/mechanical and thermal properties of CrTaO₄: a new thermal barrier material? *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, **13(3)**: 373.
- [26] YE Z M, ZENG Y, XIONG X, *et al.* Elucidating the role of preferential oxidation during ablation: insights on the design and optimization of multicomponent ultra-high temperature ceramics. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11(12)**: 1956.
- [27] 彭峥. 超高温碳氮化钨陶瓷及其复合材料设计制备与抗烧蚀性能. 长沙: 中南大学博士学位论文, 2022.
- [28] 谢冯旻煜. 多元超高温碳化物陶瓷氧化和烧蚀性能研究. 长沙: 中南大学硕士学位论文, 2023.
- [29] YANG L Y, DONG S, CUI T Y, *et al.* Novel gradient ZrB₂-MoSi₂-SiC dense layer with enhanced emissivity and long-term oxidation resistance at ultra-high temperatures. *Rare Metals*, 2025, **44(3)**: 2043.
- [30] 李夏菲. 防隔热一体化 C/C-SiCO 多孔陶瓷复合材料的制备与性能研究. 长沙: 国防科技大学博士学位论文, 2019.
- [31] 伦惠林. 多元单相碳化物与含硼碳化物陶瓷的制备和抗氧化性能. 长沙: 中南大学博士学位论文, 2022.
- [32] WANG Y C, WANG X C, LI S W, *et al.* Improved oxidation resistance of (Zr-Nb-Hf-Ta)(C, N) high entropy carbonitrides. *Corrosion Science*, 2023, **225**: 111583.
- [33] CAI F Y, NI D W, CHEN B W, *et al.* Fabrication and properties of Cf/($\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}$)C-SiC high-entropy ceramic matrix composites via precursor infiltration and pyrolysis. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(12)**: 5863.
- [34] WANG Y C, ZHANG B H, ZHANG C Y, *et al.* Ablation behaviour of (Hf-Ta-Zr-Nb)C high entropy carbide ceramic at temperatures above 2100 °C. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, **113**: 40.
- [35] CHEN Z Z, WANG H X, LI C R, *et al.* Oxyacetylene ablation of ($\text{Hf}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}$)C at 1350 – 2050 °C. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43(6)**: 2700.

- [36] LV J S, LI W, LI T, *et al.* Ablation behavior of high-entropy boride (Hf-Zr-Ta-Ti)B₂ coating fabricated via supersonic atmospheric plasma spraying for carbon/carbon composites. *Composites Part B: Engineering*, 2024, **270**: 111137.

补充材料

SiC 颗粒含量对(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 陶瓷力学性能
及耐烧蚀性能的影响

彭裕超¹, 董源¹, 董顺¹, 夏莲森¹, 胡佩涛¹, 张幸红¹, 周延春²
(1. 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; 2. 苏州实验室, 苏州 215123)

表 S1 不同 SiC_p 含量的(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷的实际密度、理论密度和相对致密度

Table 1 Measured densities, theoretical densities, and relative densities of (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC ceramics with various SiC_p contents

Sample	Measured density/(g·cm ⁻³)	Theoretical density/(g·cm ⁻³)	Relative density/%
CC-0-SiC _p	8.67	8.92	97.2
CC-10-SiC _p	8.17	8.35	97.8
CC-15-SiC _p	7.92	8.06	98.3
CC-20-SiC _p	7.69	7.78	98.8
CC-25-SiC _p	7.30	7.49	97.5

表 S2 本工作与部分文献报道的超高温陶瓷的力学性能数据汇总

Table S2 Summary of the mechanical properties data of the UHTCs in this work and those reported in selected references

Material system	Fracture toughness/ (MPa·m ^{1/2})	Vickers hardness/GPa	Reference
(Hf,Zr,Ta,Nb,Ti)(C,N)	2.8	19.5	[20]
(Ti,V,Nb,Ta)(C,N)	2.64	19.7	[21]
(Ti,V,Nb,Ta)(C,N)	2.1	20.6	[21]
(Ti,V,Nb,Ta)(C,N)	2	19.1	[21]
(Ti,Nb,Ta,Mo,W)(C,N)	3.1	23.4	[22]
(Ti,Nb,Ta,Mo,W)(C,N)	2.2	26.8	[22]
ZrC	2.8	18.2	[23]
ZrC	2.8	19	[23]
ZrC	2.6	19.6	[23]
ZrC	1.8	20.1	[23]
TaC	2.7	13.9	[24]

HfC

2.9

10.2

[24]

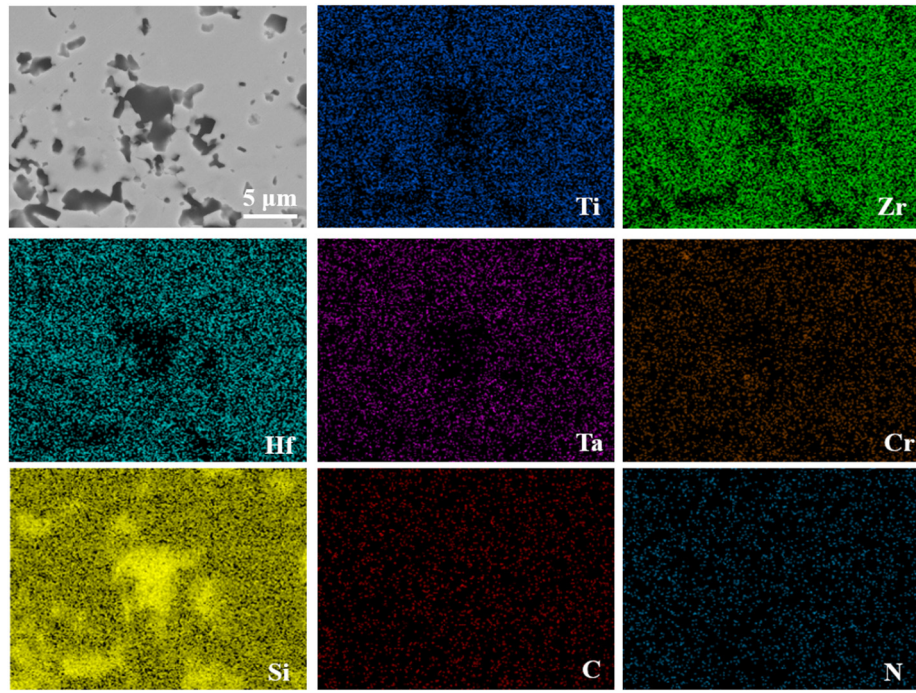
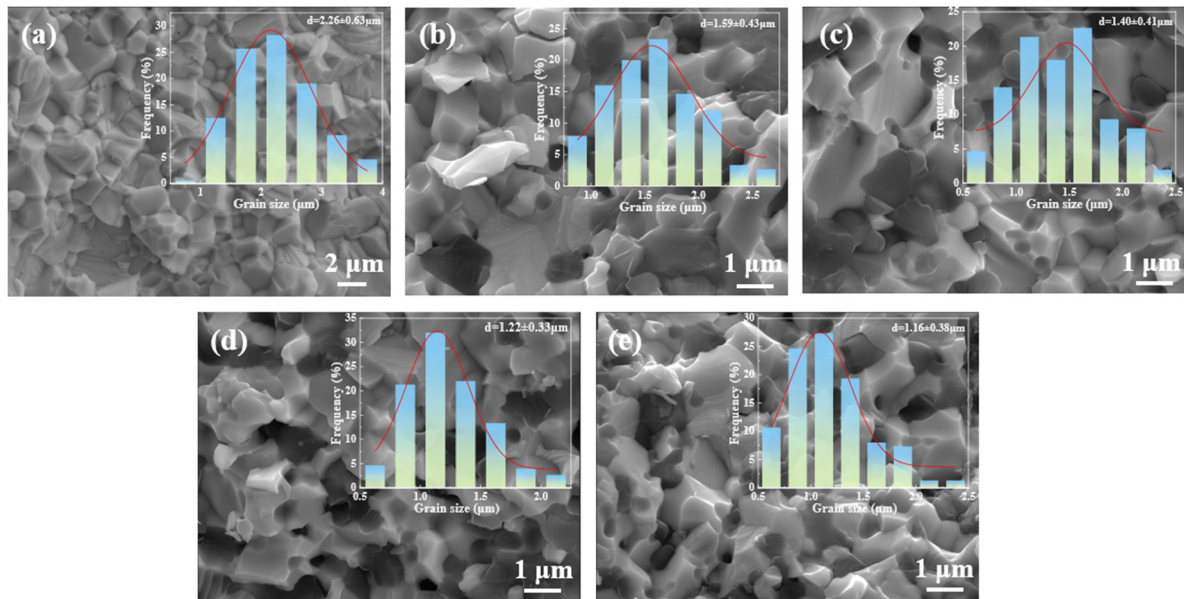
表 S3 不同 SiC_p 含量的(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷的质量烧蚀率和线烧蚀率Table S2 Mass ablation rates and linear ablative rates of (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC ceramics with various SiC_p contents

Sample	Mass ablation rate/(mg·s ⁻¹)	Linear ablative rate/(μm·s ⁻¹)
CC-0-SiC _p	-5.75	-4.58
CC-10-SiC _p	-2.33	-2.17
CC-15-SiC _p	-1.42	-1.33
CC-20-SiC _p	-0.92	-1.17
CC-25-SiC _p	-1.25	-2.58

表 S4 本工作与部分文献报道的超高温陶瓷的烧蚀性能数据汇总

Table S4 Summary of the ablation performance data of the UHTCs in this work and those reported in selected references

Material system	Temperature/ °C	Time/s	Mass ablation rate/(mg·s ⁻¹)	Linear ablative rate/(μm·s ⁻¹)	Reference
(Ta _{0.2} Hf _{0.2} Zr _{0.2} Ti _{0.2} Nb _{0.2})C _{0.8} N _{0.2}	2227	40	-14.7	-6.54	[32]
(Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C	2000	120	-3.8	-3.6	[8]
(Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C-SiC	2000	120	1.9	-2.1	[8]
C/(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Hf _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2})C-SiC	2430	30	2.6	2.89	[33]
(Hf,Ta,Zr,Nb)C	2100	60	0.66	-8.5	[34]
(Hf,Ta,Zr,Nb)C	2100	120	1.41	-4.8	[34]
(Hf _{0.2} Ti _{0.2} Zr _{0.2} Ta _{0.2} Nb _{0.2})C	1801	30	-3.03	-3.33	[35]
(Hf _{0.2} Ti _{0.2} Zr _{0.2} Ta _{0.2} Nb _{0.2})C	1952	30	-3.4	-5.63	[35]
(Hf _{0.2} Ti _{0.2} Zr _{0.2} Ta _{0.2} Nb _{0.2})C	2052	40	-4.95	-6.75	[35]
(Hf,Zr,Ta,Ti)B ₂	1935	30	-1.52	0.96	[36]
(Hf,Zr,Ta,Ti)B ₂	1990	60	-0.63	1.14	[36]

图 S1 CC-20-SiC_p 的抛光表面 SEM 照片及 EDS 元素分布图Fig. S1 SEM images and corresponding EDS element mappings of the polished surfaces for CC-20-SiC_p图 S2 不同 SiC_p 含量的(Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC 复相陶瓷的断口 SEM 照片及晶粒尺寸分布图Fig. S2 SEM images of fractured surfaces and grain size distributions of (Ti,Zr,Hf,Ta,Cr)(C,N)-SiC ceramics with various SiC_p contents(a) CC-0-SiC_p; (b) CC-10-SiC_p; (c) CC-15-SiC_p; (d) CC-20-SiC_p; (e) CC-25-SiC_p

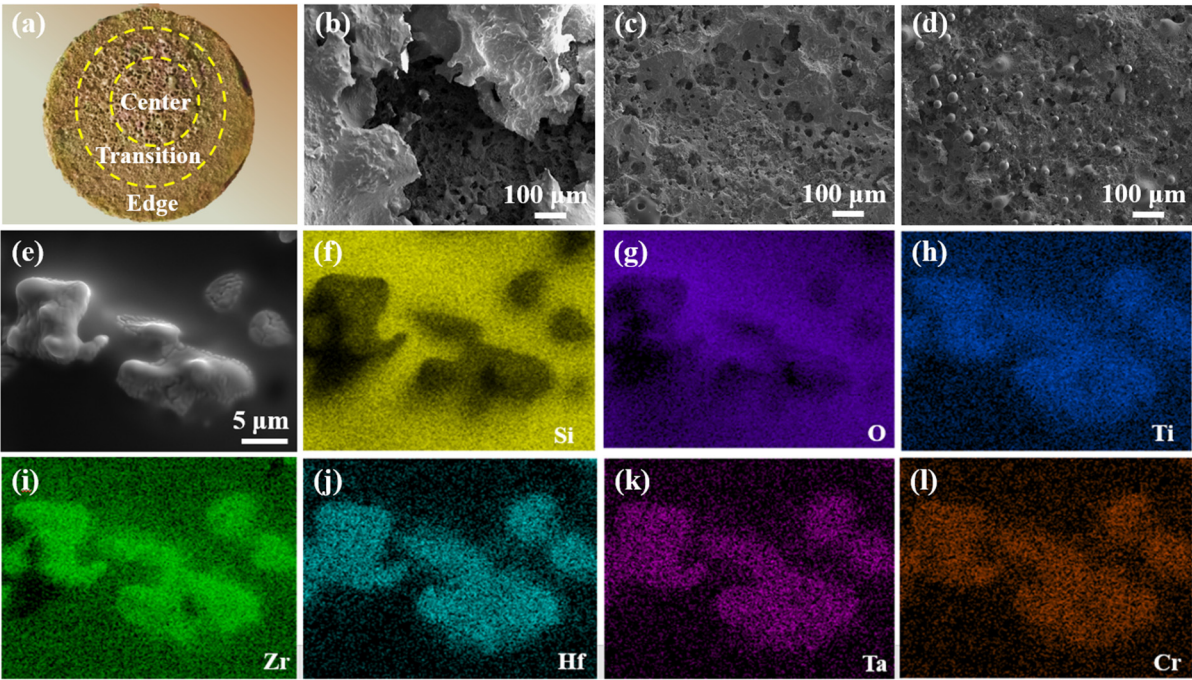


图 S3 CC-20-SiC_p 烧蚀后的表面宏观形貌、表面 SEM 照片及其 EDS 元素分布图

Fig. S3 Macroscopic morphology, SEM images and corresponding EDS element mappings of the surface microstructure for CC-20-SiC_p after ablation tests

(a) Macroscopic morphology; (b-d) SEM images of (b) central region, (c) transitional region, and (d) edge region; (e) Magnified SEM image of transitional region; (f-l) EDS element mappings

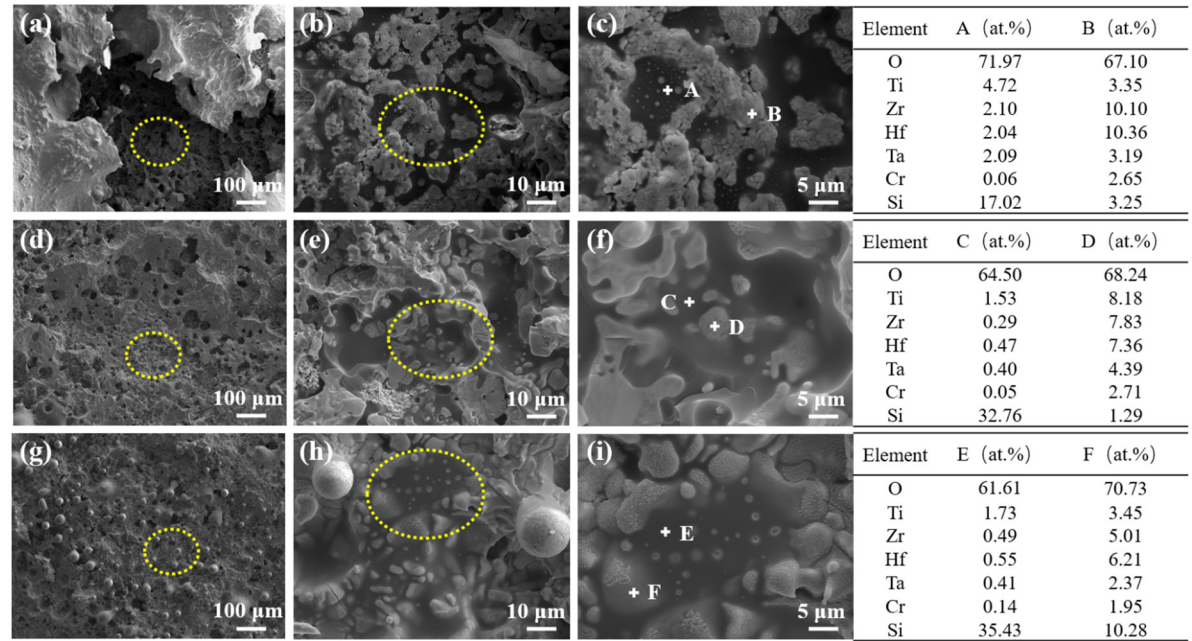


图 S4 CC-20-SiC_p 经过 2100 °C/120 s 氧-乙炔焰流考核后表面各区域的微观形貌 SEM 照片及其 EDS 元素点分析结果

Fig. S4 SEM images and EDS point analysis results of various surface regions on CC-20-SiC_p after oxyacetylene ablation testing at 2100 °C for 120 s

(a-c) Central region; (d-f) Transitional region; (g-i) Edge region

图 S4 为 CC-20-SiC_p 经过 2100 °C/120 s 氧-乙炔焰流考核后表面各区域的微观形貌 SEM 照片及其 EDS 点分析结果。由图 S4 可知，浅灰色相为以 Zr、Hf 元素为主的高熔点复合氧化物骨架，深灰色相为以 Si 元素为主的低熔点复合玻璃相，两部分协同配合在 CC-20-SiC_p 表面形成致密的氧化物保护层。