

超高温陶瓷改性碳基/陶瓷基复合材料的 多尺度构筑与性能研究进展

汤素芳¹, 胡成龙¹, 熊艳丽², 姚金金^{1,3}

(1.中国科学院金属研究所, 沈阳 110016; 2.中国运载火箭技术研究院 系统工程业务部, 北京 100076;
3.中国科学技术大学 材料科学与工程学院, 合肥 230026)

摘要: 从复合材料的多尺度结构构筑出发, 简述了超高温陶瓷改性碳基、陶瓷基复合材料的制备方法及其优缺点。综述了均质和非均质结构超高温陶瓷改性碳基、陶瓷基复合材料的结构设计、制备工艺、力学性能和烧蚀性能。提出设计开发低成本、短周期新工艺以及与现有工艺的有机结合以制备出更高综合性能要求的复合材料, 是未来的主攻方向。从材料结构设计上, 指出未来努力的重要方向。

关键词: C/C 复合材料; C/SiC 复合材料; 超高温陶瓷; 基体改性; 烧蚀性能

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.10.007

中图分类号: TJ04

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)10-0040-09

Research Progress on Multi-scale Structure Construction and Properties of Ultra-High Temperature Ceramic Modified Carbon-Ceramic Matrix Composites

TANG Su-fang¹, HU Cheng-long¹, XIONG Yan-li², YAO Jin-jin^{1,3}

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. Aerospace Business Department, China Academy of Launch Vehicle Technology, Beijing, 100076, China; 3. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

ABSTRACT: In this paper, the advantage and disadvantage of the fabrication techniques were summarized for carbon matrix and ceramic matrix composites modified by ultra-high temperature ceramics. Then, based on the multi-scale structure construction, the structural design, preparation process, mechanical and ablation performances of the homogeneous and heterogeneous composites were reviewed. It put forward that the design and development of new technology of low cost, short cycle and the organic combination of existing technology to the preparation of a higher comprehensive performance of composite material, would be the main attack direction in the future. From the material structure design, it pointed out the important direction of future efforts.

KEY WORDS: C/C composite; C/SiC composite; ultra-high temperature ceramic; matrix modification; ablation performance

空间飞行器是指能够飞行在临近空间或空间执行特定任务并能长时间驻留的飞行器, 是实现快速远程输送、精确打击、远程实时侦查、持久高空监视、

情报搜集和通信中继等任务最为有效的手段^[1]。临近空间高超声速飞行器是指在大气层 20~100 km 高度飞行的飞行器。该类飞行器飞行速度超过 5 倍音速,

收稿日期: 2019-05-13; 修订日期: 2019-06-25

基金项目: 国家自然科学基金 (U1537204, 51802313); 国家重点研发计划 (2018YFF01013600); 装备预研基金 (61409220101); 青促会优秀会员人才项目 (2014171)

作者简介: 汤素芳 (1980—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为碳基、陶瓷基复合材料, 气凝胶复合材料。

需长时间在大气层内高超声速机动飞行, 飞行器表面将产生严重的气动加热。为保障飞行器内部结构维持在允许的温度和压力范围内, 需要高性能热防护系统保护飞行器主结构。这种气动热环境需要热防护材料能耐超高温 (1600~2200 °C), 并且同时满足长时间抗氧化、抗烧蚀及结构强度的要求, 从而对材料性能提出了全新的挑战。

C/C 复合材料具有低密度和热膨胀系数, 高强度和模量, 良好的抗热震性能和高温强度^[2-4], 其使用温度最高可以达到 3000 °C 以上, 但其在有氧环境下 400 °C 以上便开始发生氧化, 限制了其应用。C/SiC 复合材料在兼具 C/C 复合材料优点的同时, 还具有优异的抗氧化性能, 可以在 1650 °C 的有氧环境下长期使用, 但当温度超过 1650 °C 时, 因 SiC 发生活性氧化将导致材料失效^[5-7]。为了提高 C/C 和 C/SiC 复合材料的超高温抗氧化、抗烧蚀性能, 可以通过对基体进行抗氧化改性或在材料表面施加抗氧化涂层的方法来实现。其中, 基体改性是一种以材料本身对氧化反应进行反催化为前提的内部改性技术^[8], 可以提高材料的本征抗氧化性能, 同时相比于涂层, 可靠性更好。

超高温陶瓷 (UHTC) 主要包括高熔点的过渡金属硼化物、碳化物和氮化物。如 HfB₂、ZrB₂、HfC、ZrC、TaC、HfN、Zr₂SiAl₄C₅、Hf₂Al₃C₄ 等^[9-10]。其在高温下具有较好的抗氧化和抗烧蚀性能, 高的热导率, 合适的热膨胀系数, 高硬度和高温强度^[11-16], 在高超声速飞行器和固体火箭发动机等领域的热端部件上有很好的应用前景。这些陶瓷一般由共价键组成, 导致其具有较低的断裂韧性, 较差的抗热震性能和损伤容限。UHTC 基体改性 C/C 和 C/SiC 复合材料可以兼具各自的优点, 在显著提高 C/C、C/SiC 复合材料的抗氧化和抗烧蚀性能的同时, 显著提高超高温陶瓷韧性和抗热震性能。

根据所引入的超高温陶瓷改性基体分布的不同, 改性 C/C 和 C/SiC 复合材料可以分为: 1) 宏观均质结构, 即宏观上超高温陶瓷均匀地分布在材料厚度方向, 这种结构材料表层与内部结构、组成相近, 可作为良好的超高温烧蚀和非烧蚀材料; 2) 宏观非均质结构, 即超高温陶瓷只富集在材料某些区域起到抗烧蚀作用, 以实现不同的功能需求, 常见的有三明治结构、梯度结构等。文中从复合材料的多尺度结构构筑出发, 综述了改性 C/C 和改性 C/SiC 两种复合材料的研究进展, 并对该类材料的发展进行了展望。

1 超高温陶瓷改性 C/C、C/SiC 复合材料制备技术

目前, UHTC 改性的 C/C 和 C/SiC 复合材料制备

方法主要包括化学气相沉积 (CVI/D)^[17-19]、先驱体浸渍裂解 (PIP)^[20-24]、反应熔渗法 (RMI)^[25-30]、浆料浸渍法 (SI)^[31-32]、原位反应法^[33-34]、热压烧结法 (HP)^[35-36]、粉末预浸法 (PPI)^[37-39]和溶胶凝胶法^[40-41]等, 每种方法都有各自的优缺点。

CVI/D 法制备的复合材料基体纯度高, 组织和组成可控, 具有优异的力学和抗烧蚀性能, 但其沉积速率慢、周期长、成本高, 并且对于 UHTC 中的 Zr、Hf、Ta 等大分子浸渍深度有限, 所以目前主要用该方法制备 UHTC 涂层。PIP 法可以同时引入多种 UHTC 基体, 浸渍深度大、工艺简单, 制备温度较低 (≤ 1500 °C), 可以满足复杂形状部件制备需求, 但在裂解过程中不可避免地在基体内产生大量裂纹和孔洞, 多次重复浸渍-固化-裂解过程也将对纤维造成一定的损伤。RMI 法可以同时引入多种较低熔点的金属或化合物与基体中的 C 或 B 反应, 生成相应的 UHTC 基体。该方法成本低、周期短、致密速度快, 同样适合复杂形状部件的制备, 但在制备过程中熔体将可能与 C 纤维发生反应造成损伤, 从而严重影响力学性能, 残余未反应的低熔点金属也会影响材料的高温性能。SI 法可以根据材料设计需求快速引入不同组成和含量的 UHTC, 且成本低、操作简单, 但引入的 UHTC 颗粒易于发生团聚, 并主要分布在材料的表层, 不利于后期的致密化。原位反应法与 RMI 法类似, 成本低, 周期短, 制备过程同样有可能与 C 纤维发生反应造成材料性能降低。与 RMI 法相比, 由于不涉及熔融金属的浸渍过程, 其反应温度更低一些。HP 法仅需一次冷/热成形即可制备出含有多种 UHTC 基体的复合材料, 但热压过程对 C 纤维造成的物理损伤会降低材料的力学性能, 同时 HP 法不适合制备较复杂的形状部件。PPI 法由于是将 UHTC 颗粒提前分散在 C 纤维预制体网胎内, 其组成、含量和分布的可控性非常好, 但较重的 UHTC 颗粒会导致无纬布中的长 C 纤维在针织过程中受损, 而且与 SI 类似, UHTC 的团聚也会影响后期的致密化。溶胶凝胶法主要用于精细陶瓷的制备, 其在微观结构和组成的调控上具有显著的优势。将该方法与 RMI 法结合使用, 可以优先在基体内得到结构和组成可控的多孔结构。该多孔结构有利于随后的原位反应, 进而有利于提高材料的抗烧蚀性能, 最终得到性能优异的复合材料。

在对上述工艺所制备的复合材料性能以及不同工艺的优缺点深入理解的基础上, 针对不同部件实际应用环境对材料提出的具体性能要求出发, 通过对材料结构的合理构筑以获得独特的综合性能, 采用上述的一种或多种工艺复合以制备出符合性能要求的部件, 是未来努力的重要方向。另外, 随着飞行器飞行速度的增加, 部件所承受的外部环境更加复杂, 对材料的性能要求也更加苛刻, 设计开发新的工艺以及

现有工艺的有机结合以制备出更高综合性能要求的复合材料,也是未来努力的新方向。

2 均质结构超高温陶瓷改性 C/C、C/SiC 复合材料

UHTC 改性 C/C 和 C/SiC 复合材料以其优异的抗氧化、抗烧蚀性能,高断裂韧性、损伤容限,低密度,优异的抗热冲击能力,较低的热膨胀系数等诸多优点被视为未来空间飞行器主要的候选材料。当前,大部分研究工作都集中在均质结构 UHTC 改

性 C/C 和 C/SiC 复合材料,其中采用 CVI 结合 PIP 工艺可以获得较好力学、抗氧化和抗烧蚀性能的复合材料。其设计思路是基于 CVI 优先沉积小孔,PIP 则更容易渗透大孔的工艺特点,首先通过 CVI 工艺在碳纤维表面沉积高织构热解碳基体,以获得较好的界面结合;然后采用 CVI 工艺沉积结晶度高的 SiC 基体,以保护碳纤维和热解碳界面;最后在残留的大孔内引入 $ZrC(B_2)$ -SiC 的复相陶瓷,其微观结构如图 1 所示。此外,针对不同应用环境,也可通过调整 UHTC 组成设计和含量以达到符合要求的材料性能。

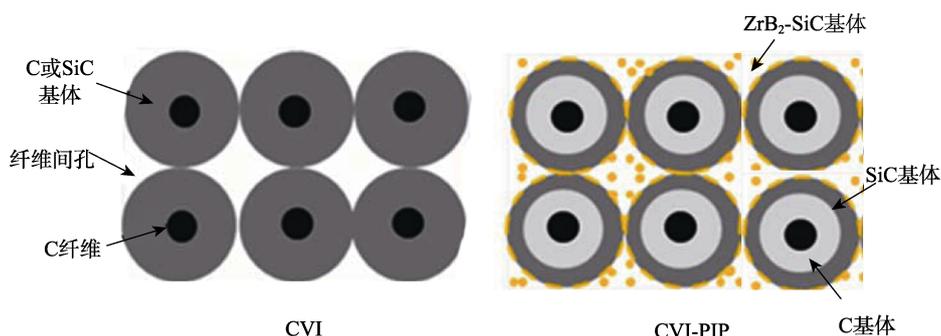


图 1 碳纤维增强超高温陶瓷基复合材料的微结构设计

其中, ZrC 在 UHTC 中具有较低的密度 (6.73 g/cm^3), 而且价格低廉, 采用 PIP 工艺需要的前驱体制备也相对较为成熟, 加之良好的抗氧化、抗烧蚀性能, 高强度和高硬度使其成为较理想的基体改性添加剂。Li 等^[42]采用 TCVI 方法首先制备出了多孔 C/C, 然后以聚碳锆烷为前驱体, 采用 PIP 方法制备出了 C/C-ZrC 复合材料, 如图 2 所示。 ZrC 均匀分布在纤维束内, 有利于提高材料的整体抗烧蚀性能。其弯曲强度为 110.7 MPa , 呈现出假塑性断裂行为。对该复合材料进行了不同热流密度 (2380 、 4180 kW/m^2) 的氧乙炔烧蚀, 结果表明, 当热流密度为 2380 kW/m^2 时, 烧蚀 120 s 后, 复合材料具有优异的抗烧蚀性能, 其线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 $-1.23 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$ 和 $-1.64 \times 10^{-3} \text{ g/s}$ 。这主要是由于 ZrC 氧化形成的类似珊瑚状的 ZrO_2 可以部分隔离热流和阻止氧气向材料内

部扩散。当热流密度增加到 4180 kW/m^2 时, 材料抗烧蚀性能显著下降, 线烧蚀率达到 $6.59 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$ 。这主要是由于生成的 ZrO_2 与复合材料之间较弱的结合, 使其在强烈热流作用下剥落而导致的。

HfC 是超高温陶瓷中熔点最高的 ($3890 \text{ }^\circ\text{C}$), 具有良好的抗烧蚀性能、低蒸气压和良好的化学惰性, 其氧化物同样具有较高的熔点 ($2800 \text{ }^\circ\text{C}$) 和较低的蒸气压 (3.04 Pa), 并且随着 HfC 前驱体的合成技术的不断提高, 采用 PIP 工艺可以更均匀地分散在 C/C 基体内, 进一步提高材料的抗氧化和抗烧蚀性能, 使其成为 C/C 复合材料基体改性的常用组元。Xue 等^[43]采用 CVI+PIP 工艺成功制备出了 C/C-HfC 复合材料, 并对其微观结构、弯曲性能和等离子烧蚀性能进行了研究。研究表明, HfC 均匀分散在基体内, 使复合材料具有较好的抗烧蚀性能, 其线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 $5.31 \text{ } \mu\text{m/s}$ 和 $0.55 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, 相比 C/C 复合材料分别降低了 71% 和 86% 。烧蚀过程主要分为两个阶段: 第一阶段是 C 纤维、PyC 和 HfC 的氧化, 烧蚀速率主要受氧化速率的影响; 第二阶段主要是样品表面生成的珊瑚礁状 HfO_2 颗粒阻止了氧化的进一步发生, 与此同时在多孔氧化物和残余碳化物之间形成的 HfC_xO_y 相可显著降低氧气向内扩散的速率, 从而有效降低了复合材料的烧蚀率。

TaC 具有高熔点 ($>3800 \text{ }^\circ\text{C}$), 较好的弹性模量, 较强的硬度 ($15 \sim 19 \text{ GPa}$), 优异的热化学稳定性, 也可作为改性 C/C 的组元。Jiang 等^[44]采用 PIP 的方法

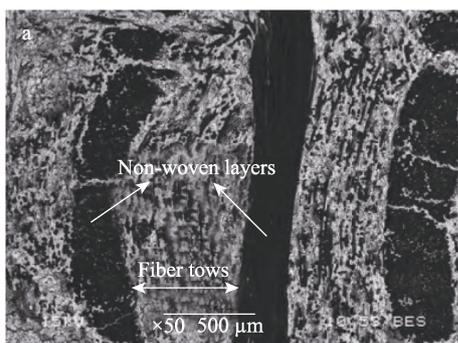


图 2 C/C-ZrC 复合材料背散射电子形貌

制备了 C/TaC 复合材料, 并对其微观结构、力学性能和烧蚀性能进行了研究。结果表明, TaC 基体更倾向于优先均匀致密的分布在单个纤维周围, 而在纤维束之间的基体较为松散。这主要是由于 TaC 前驱体中存在的 O—H 键以及较低的黏度使其更容易浸渍到单个纤维周围。其弯曲强度为 166.5 MPa, 呈现非脆性断裂行为。氧乙炔烧蚀 30 s 后, 其质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 0.023 g/s 和 0.0133 mm/s, 烧蚀后表面形成的白色的 Ta₂O₅ 是其具有优异抗烧蚀性能的主要原因。

综上所述, 在氧乙炔烧蚀和等离子烧蚀等不同的烧蚀环境下, 碳化物超高温陶瓷 (ZrC、HfC、TaC 等) 的加入都显著提高了 C/C 复合材料的抗烧蚀性能。随着其使用环境服役温度的进一步增加, 要想可重复使用达到零烧蚀, UHTC 改性 C/C 显然不能满足要求, 因此有必要对 UHTC 改性的 C/SiC 进行研究。

ZrC-SiC 和 HfC-SiC 陶瓷由于在氧化过程中会生成 SiO₂、Zr(Hf)O₂ 或者 Zr(Hf)SiO₄ 等产物而具有良好的抗氧化性^[45-48], 加之工艺简单, 可以通过 PIP 或 RMI 工艺很容易地引入到多孔 C/C 或 C/SiC 基体内, 被视为较为理想的结构材料。Wang 等^[49]首先采用 CVI 工艺制备出密度为 1.4 g/cm³ 的多孔 C/C, 然后使用 PCS 和聚碳钆烷与 PCS 质量比为 1 : 5 的二甲苯溶液为原料, 采用 PIP 工艺分别制备了 C/C-SiC 和 C/C-SiC-ZrC 复合材料, 并对其烧蚀性能进行了研究。结果表明, 在 2200 °C 烧蚀 600 s 后, C/C-SiC-ZrC 复合材料的抗烧蚀性能要明显优于 C/C-SiC 复合材料, 线烧蚀率和质量烧蚀率分别下降了 43.8% 和 25%。如图 3 所示, C/C-SiC 复合材料烧蚀后表面含有大量裸

露的尖刀状的碳纤维, 基体很少。这是由于 SiC 氧化生成的 SiO₂ 熔点 (1670 °C) 明显低于烧蚀温度, 黏度较低, 随着烧蚀的进行逐渐挥发掉, 部分直接被高温气流吹走, 无法形成有效的保护层, 使材料烧蚀严重。C/C-SiC-ZrC 复合材料烧蚀后, 由于 ZrC 氧化生成的 ZrO₂ 溶于 SiO₂, 形成了较粘稠的玻璃态混合物, 可以有效阻止氧气向材料内部扩散, 从而显著提高了材料的抗烧蚀性能。Yan 等^[50]同样采用 PIP 工艺将 HfC 和 SiC 前驱体溶液浸渍到多孔 C/C 中, 裂解制备了 C/C-HfC-SiC 复合材料, 其在 3000 °C 氧乙炔烧蚀 120 s 后表现出了较好的抗烧蚀性能, 线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 9.1×10^{-4} mm/s 和 1.30×10^{-3} g/s。烧蚀机理在于样品表面生成熔融的 HfO₂ 阻止了热量和氧气向基体内部的扩散。

ZrB₂-SiC 和 HfB₂-SiC 陶瓷由于其氧化物的协同作用使其在不同温度区间都具有优异的抗氧化性能^[11,13,51-52], 被认为是最有前景的结构材料。Li 等^[53]采用 PIP 工艺制备了 C/C-ZrB₂-SiC 复合材料, 研究了其在不同热流密度下的氧乙炔烧蚀性能。结果表明, 复合材料具有较好的抗烧蚀性能, 随着热流密度从 2400 kW/m² 增加到 4200 kW/m², 烧蚀逐渐加剧。烧蚀形貌如图 4 所示, 当热流密度为 2400 kW/m² 时, 烧蚀温度为 2000 °C, 表面形成了液相 SiO₂ 连接 ZrO₂ 的混合物, 阻止氧气向内扩散。随着热流密度的增加 (3200 kW/m²), 烧蚀温度进一步增加 (2300 °C), 生成的 SiO₂ 快速挥发, 复合材料的抗烧蚀性主要取决于 ZrO₂。此时的 ZrO₂ 部分出现再结晶, 另外一部分为熔化形成的多孔玻璃态 ZrO₂。尽管此时的温度低于 ZrO₂ 的熔点 (2700 °C), 但由于 SiO₂ 的固溶使其熔点降低^[53]。ZrO₂ 在高温下 (2000 °C) 具有较高的黏度, 可有效防止氧气向内扩散。随着热流密度的进一步增加, 烧蚀中心的 ZrO₂ 部分被气流剥蚀掉, 这主要是由于一方面气流速度增加导致剪切力增加, 另一方面温度增加导致 ZrO₂ 黏度下降。因此, 随着热流密度的增加, 其烧蚀行为从化学侵蚀向机械剥蚀转变。

Zhang^[54]将 HfB₂ 前驱体与 PCS 按质量比 7 : 1、9 : 1、11 : 1、17 : 1 共溶于二甲苯溶液中, 并对 C/C 复合材料进行 PIP, 最终制备出了密度为 1.8 g/cm³ 的 C/C-HfB₂-SiC 复合材料。在此基础上, 采用等离子烧蚀研究了前驱体配比对材料烧蚀性能的影响, 并对烧蚀机理进行了分析。结果表明, 烧蚀时间为 80 s 时, 随着 HfB₂/SiC 前驱体质量比的增加, 材料的线烧蚀率和质量烧蚀率均呈现先增加后减小的趋势。当 HfB₂/SiC 前驱体质量比为 7 : 1 时, 复合材料具有最小的线烧蚀率和质量烧蚀率, 分别为 0.0533 mm/s 和 1.971 mg/s。烧蚀中心区的白色 HfO₂ 起到隔离氧气的作用, 而过渡区的 HfO₂ 与 SiO₂ 形成的玻璃态物质具有自愈合抗氧化的效果, 边缘区的抗烧蚀则主要取决于灰色的玻璃态 SiO₂。

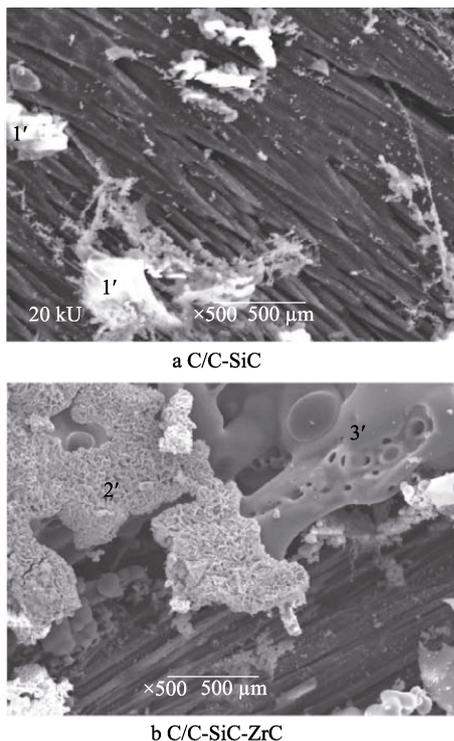


图 3 C/C-SiC 和 C/C-SiC 复合材料烧蚀中心微观形貌

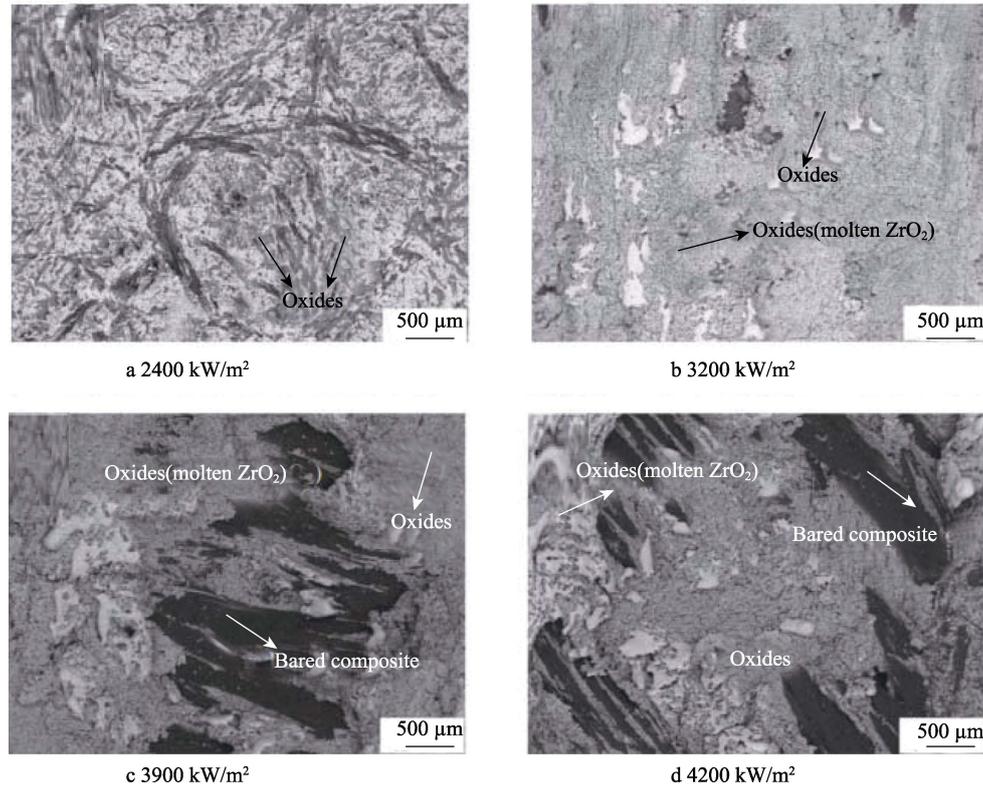


图4 不同热流密度下烧蚀后样品表面形貌

3 非均质结构超高温陶瓷改性 C/C、C/SiC 复合材料

复合材料的优势在于可以通过构筑获得满足不同使用需求的样件。空间飞行器不同部位在飞行过程中的外部环境不同,对材料的性能要求也不尽相同。作为 TPS 中非烧蚀防护常用的碳纤维增强 UHTC 复合材料,其在服役过程中除了通过调整基体的组元和含量等以获得较好的抗氧化和抗烧蚀性能之外,也需要根据具体部件的使用环境和应用需求对碳纤维、UHTC 和孔隙等的分布进行单独的构筑,从而实现多功能化,以达到特定的材料性能要求。

可重复使用飞行器,需要飞行器表面的热防护材料一方面能承受多次烧蚀考核,且累计烧蚀时间更长。另一方面,由于飞行器在高超声速飞行时需承受较大的气动力,这需要材料在经受烧蚀考核后仍然具有较高的强度保持率,并且材料整体的密度要尽可能地低。以往制备的碳纤维增强 UHTC 复合材料,UHTC 往往均匀分布在整个材料中,而 UHTC 中 ZrC 的密度相对较低 (6.73 g/cm^3),但也显著高于 C 纤维 (1.75 g/cm^3)、PyC (2.2 g/cm^3) 和 SiC (3.21 g/cm^3) 等物质的密度,这无疑会增加材料的整体密度,并且材料在烧蚀过程中要求零烧蚀,烧蚀主要发生在样品表面,其内部的 UHTC 作用较小。因此,需要针对该需求,通过对 UHTC 和孔隙的分布进行构筑,以

满足不同的使用要求。

Hu 等^[55]针对可重复使用飞行器的应用需求,从抗烧蚀和减重两方面出发,设计构筑了一种三明治结构的 UHTC 改性 C/SiC 复合材料。第一步采用快速 CVI 工艺制备出中心致密、两侧多孔的 C/SiC 复合材料,完成孔隙分布的构筑;第二步采用 PIP 工艺在两侧多孔区引入 SiC-ZrC-ZrB₂ 基体,完成 UHTC 基体表层分布的构筑,最终制得的一体化三明治结构复合材料的密度为 2.2 g/cm^3 。如图 5 所示,该复合材料表层厚度为 1.5 mm ,ZrB₂-ZrC 的体积分数为 14.5%。经 $1850 \text{ }^\circ\text{C}$ 循环和单次烧蚀 1000 s 后,材料表现出了很好的抗烧蚀性能。循环烧蚀 1000 s 后的线烧蚀率和质量烧蚀率为 $0.415 \text{ } \mu\text{m/s}$ 和 0.0252 mg/s ; 单次烧蚀 1000 s 后的线烧蚀率和质量烧蚀率为 1.30 m/s 和 0.0335 mg/s ; 经 1000 s 循环和单次烧蚀后,弯曲强度分别下降 8% 和 9%~13%,具有较高的强度保持率。

由于常规的 CVI 工艺制备 C/C 和 C/SiC 复合材料需要较长的时间,为了缩短材料的制备周期和进一步提高材料的力学性能,Hu 等^[56]采用电磁耦合化学气相沉积 (E-CVI) 工艺制备了一种三明治结构 SiC 改性 C/C 复合材料。该复合材料的最终密度为 1.84 g/cm^3 ,沉积时间仅 20 h ,材料弯曲强度达到 325 MPa ,其结构和微观形貌如图 6 所示。在 $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ 氧乙炔循环烧蚀 5 次共 1000 s 后,其线烧蚀率为 $0.38 \text{ } \mu\text{m/s}$ 。

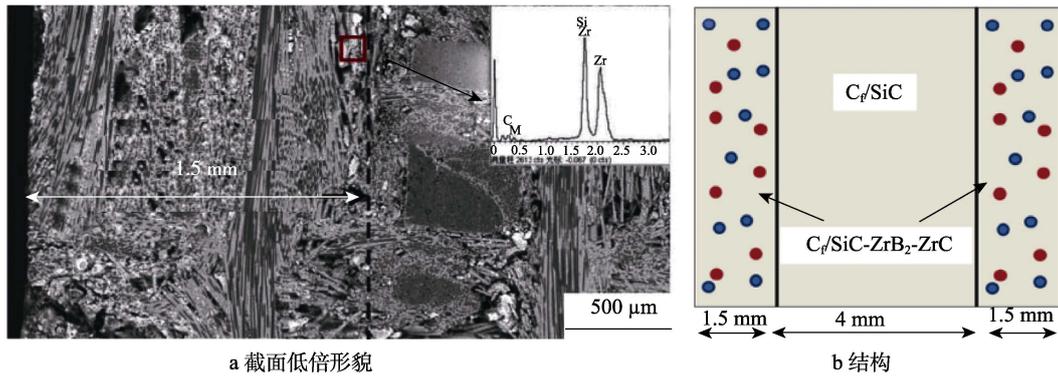


图 5 三明治结构 Cf/SiC-ZrB₂-ZrC 复合材料背散射 SEM 形貌及结构

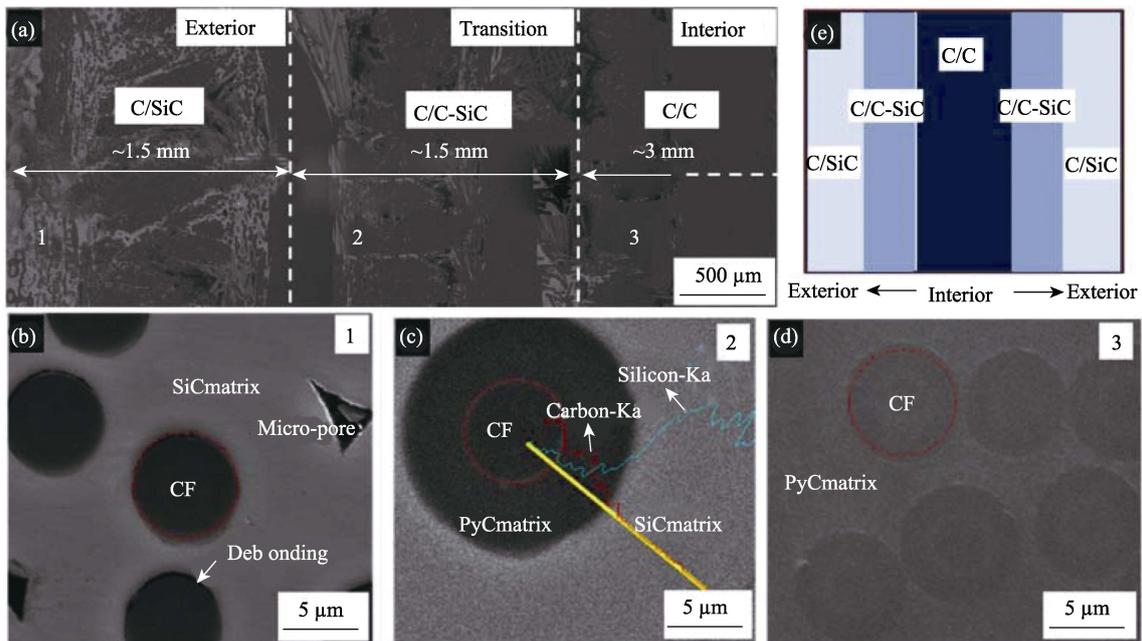


图 6 C/C-SiC 复合材料微观形貌、EDS 和结构

功能梯度结构复合材料可以在不同深度提供不同级别的高温防护，逐步调节不同相之间热膨胀系数的变化，同时根据设计要求不同调整材料的密度。在某些特殊极端情况下，材料只需遭受几秒钟的烧蚀考验，所以在只需在材料近表层含有较少的 UHTC 层即可满足需求。Paul 等^[57]和 Levine 等^[58]报道了一种梯度功能材料，采用 Zoltek Panex 30 碳织物，烯丙基氢聚碳硅烷（AHPCS）陶瓷前驱体，HfB₂ 和 SiC 粉作为原材料，将涂有 SiC/AHPCS 或 HfB₂/AHPCS 的碳布叠起来，400 °C 下交联，850 °C 下裂解，最终得到一种富 HfB₂ 层到富 SiC 层，中间贯穿 Si-O-C 陶瓷的梯度功能材料（如图 7 所示）。复合材料的力学和氧化性能与所处的表面有关。该复合材料的四点弯曲强度为 100~120 MPa，其大小取决于受拉面为 SiC 面还是 HfB₂ 面，当 SiC 处于受拉面时强度较大。在 1617 °C 氧化实验中，发现富 HfB₂ 面碳纤维的损伤要小于富 SiC 面，在富 HfB₂ 表面一侧出现了非均匀的 HfSiO₄ 和单斜 HfO₂ 相，而在富 SiC 表面出现了 SiO₂ 玻璃层（如图 8 所示）。

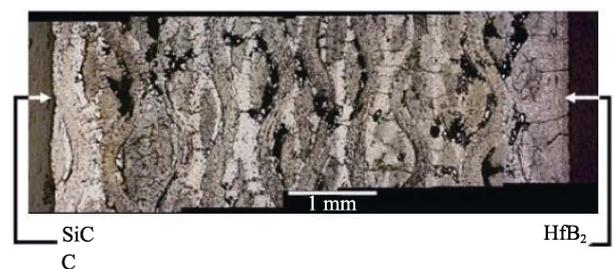


图 7 UHTC 复合材料截面形貌

此外，通过浆料浸渍的方法可以制备表层富 UHTC 的改性 C/C 复合材料。Tang 等^[59]报道了一种压力辅助水性浆料浸渍的方法，将 2D 碳纤维织物分别浸渍于 5 种不同的水性浆料中，包括 ZrB₂、SiC、HfC 和 TaC 等，沉积 PyC 层以托住织物中的陶瓷粉末。如图 9 所示，这些陶瓷粉主要分布在表层 2 mm 内。采用氧乙炔烧蚀研究了 UHTC 的加入、热流密度和烧蚀时间对 C/C-UHTC 复合材料的影响。研究表明，在 1900 °C，热流密度为 2380 kW/m² 的条件下，C/C-4ZrB₂-1SiC 具有最低的烧蚀率；而 2700 °C 及

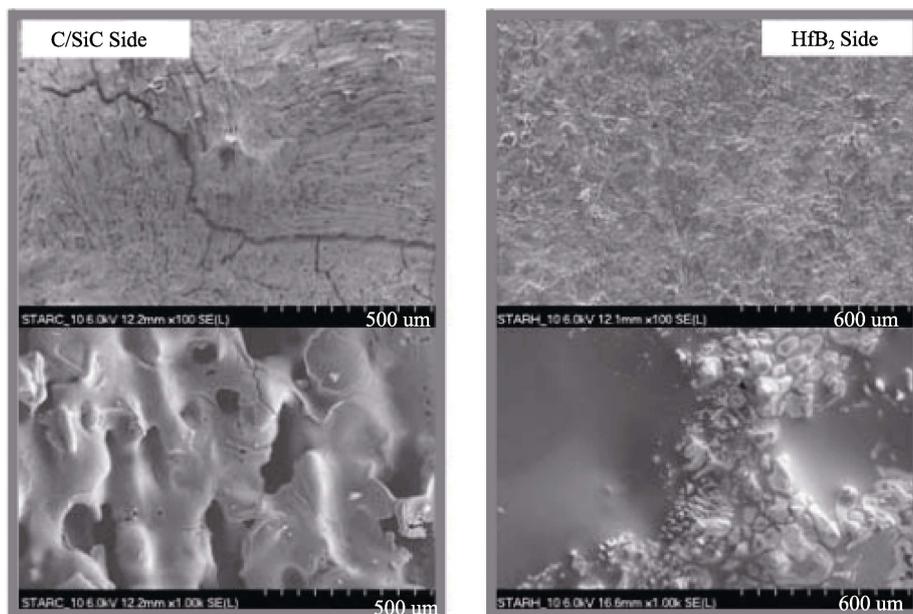


图8 UHTC复合材料1617 °C氧化后的微观形貌

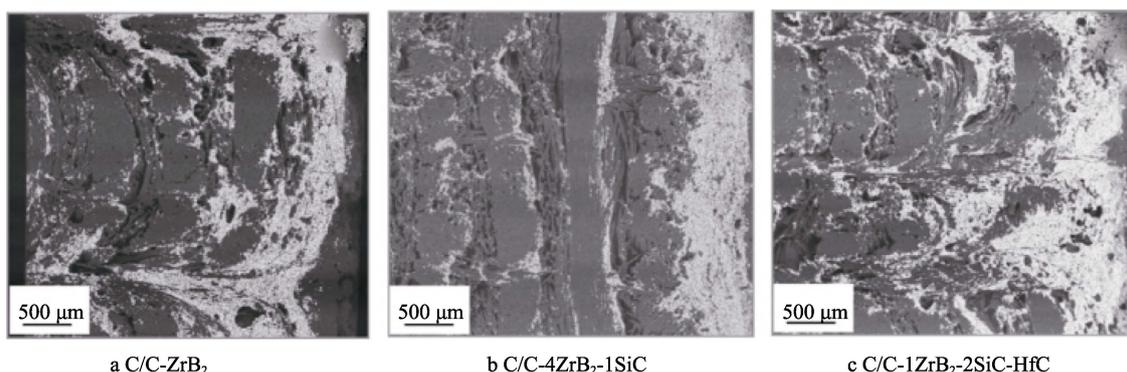


图9 C/C-UHTC复合材料颗粒分布的背散射电子形貌

3290 kW/m²条件下, C/C-ZrB₂复合材料的性能要优于其他材料。这主要与该温度下液相 ZrO₂ 的形成有关, 它可以阻止氧向材料内部扩散。

综上所述, 目前大部分研究工作都集中在均质碳纤维增强 UHTC 复合材料的制备和烧蚀性能研究, 而对于非均质材料的构筑研究还较少。复合材料的特点就在于其可设计性, 一方面可以调节材料的组元、含量及结构; 另一方面可以调控不同组元以及它们的分布, 再针对不同的应用需求, 对材料从宏观到微观进行合理的构筑, 以实现满足多功能需求的一体化复合材料的制备。

4 结语

超高温陶瓷改性碳基、陶瓷基复合材料作为空间飞行器应用的候选材料具有诸多优点: 包括优异的抗氧化和抗烧蚀性能、高强度、高断裂韧性、优异的抗热冲击性和损伤容限以及较低的热膨胀系数。目前, 研究方向主要集中在材料的制备工艺、组元设计与优

化和抗氧化烧蚀性能的提高上。在材料工艺方面, 目前采取 CVI、PIP 等多种工艺相结合的方式研制的超高温陶瓷改性碳基、陶瓷基复合材料基本能满足现有高速飞行器的使用要求, 但是制备周期长、成本高仍是现阶段材料应用和推广的主要问题。

随着飞行器飞行速度的增加, 部件所承受的外部环境更加复杂, 对材料的综合性能要求也更加苛刻, 设计开发低成本、短周期新工艺以及与现有工艺的有机结合以制备出更高综合性能要求的复合材料, 是未来的主攻方向。在材料结构设计上, 从不同部件实际应用环境对材料提出的具体性能要求出发, 通过对材料微结构设计和宏观构筑以获得特定性能, 并采用多工艺相结合的方式制备出符合性能要求的部件, 是未来努力的重要方向。在材料性能上, 重点关注重复使用环境下, 材料烧蚀、力学、热辐射、表面催化等性能的变化规律及相应的抑制机制, 从而进一步优化制备工艺和组成设计, 以实现超高温陶瓷改性碳基、陶瓷基复合材料的重复使用。

参考文献:

- [1] 杜善义, 方岱宁, 孟松鹤, 等. “近空间飞行器的关键基础科学问题”重大研究计划结题综述[J]. 中国科学基金, 2017(2): 109-114.
- [2] CHU Y H, LI H J, FU Q G, et al. Oxidation Protection of C/C Composites with a Multilayer Coating of SiC and Si +SiC+SiC Nanowires[J]. Carbon, 2012, 50(3): 1280-1288.
- [3] FITZER E. The Future of Carbon-Carbon Composites[J]. Carbon, 1987, 25(2): 163-190.
- [4] LI C J, CROSKY A. The Effect of Carbon Fabric Treatment on Delamination of 2D C/C Composites[J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(15): 2633-2638.
- [5] CHAMBERLAIN A, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, et al. Oxidation of ZrB₂-SiC Ceramic under Atmospheric and Reentry Conditions[J]. Refrac Appl Transact, 2005(1): 1-8.
- [6] LIU Q M, ZHANG L T, LIU J, et al. The Oxidation Behavior of SiC-ZrC-SiC Coated C/SiC Minicomposites at Ultrahigh Temperatures[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(12): 3990-3992.
- [7] XU Y D, ZHANG L T, CHENG L F, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Three-dimensional Carbon/Silicon Carbide Composites Fabricated by Chemical Vapor Infiltration [J]. Carbon, 1998, 36(7-8): 1051-1056.
- [8] 杨海峰, 王惠, 冉新权. C/C 复合材料的高温抗氧化研究进展[J]. 炭素技术, 2000(6): 22-28.
- [9] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, TALMY I G, et al. Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(5): 1347-1364.
- [10] 周延春, 张伟刚, 郑丽雅. C_f/ZrC-ZrB₂-SiC-C 超高温陶瓷复合材料的显微结构表征[J]. 中国材料进展, 2012, 31(8): 20-24.
- [11] HU P, WANG G L, WANG Z. Oxidation Mechanism and Resistance of ZrB₂-SiC Composites[J]. Corrosion Science, 2009, 51(11): 2724-2732.
- [12] SQUIRE T H, MARSCHALL J. Material Property Requirements for Analysis and Design of UHTC Components in Hypersonic Applications[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(11): 2239-2251.
- [13] MONTEVERDE F, SAVINO R. Stability of Ultra-high-temperature ZrB₂-SiC Ceramics under Simulated Atmospheric Re-entry Conditions[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(16): 4797-4805.
- [14] FERRO D, RAU J V, ALBERTINI V R, et al. Pulsed Laser Deposited Hard TiC, ZrC, HfC and TaC Films on Titanium: Hardness and an Energy-Dispersive X-ray Diffraction Study[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(8): 1455-1461.
- [15] HACKETT K, VERHOEF S, CUTLER R A, et al. Phase Constitution and Mechanical Properties of Carbides in the Ta-C System[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92(10): 2404-2407.
- [16] KATOH Y, VASUDEVAMURTHY G, NOZAWA T, et al. Properties of Zirconium Carbide for Nuclear Fuel Applications[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 441(1-3): 718-742.
- [17] XIONG X, WANG Y L, CHEN Z K, et al. Mechanical Properties and Fracture Behaviors of C/C Composites with PyC/TaC/PyC, PyC/SiC/TaC/PyC Multi-interlayers [J]. Solid State Science, 2009, 11(8): 1386-1392.
- [18] CHEN Z K, XIONG X. Microstructure, Mechanical Properties and Oxidation Behavior of Carbon Fiber Reinforced PyC/C-TaC/PyC Layered-structure Ceramic Matrix Composites Prepared by Chemical Vapor Infiltration[J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 141(2-3): 613-619.
- [19] LONG Y, JAVED A, ZHAO Y, et al. Fiber/Matrix Interfacial Shear Strength of C/C Composites with PyC-TaC-PyC and PyC-SiC-TaC-PyC Multi-interlayers[J]. Ceramics International, 2013, 39(6): 6489-6496.
- [20] LI Q G, DONG S M, WANG Z, et al. Fabrication and Properties of 3-D C_f/ZrB₂-ZrC-SiC Composites via Polymer Infiltration and Pyrolysis[J]. Ceramics International, 2013, 39(5): 5937-5941.
- [21] YAN C L, LIU R J, CAO Y B, et al. Fabrication and Properties of PIP 3D C_f/ZrC-SiC Composites[J]. Materials Science Engineering A, 2014, 591: 105-110.
- [22] TAN W L, Li K Z, Li H J, et al. Ablation Behavior and Mechanism of C/C-HfC-SiC Composites[J]. Vacuum, 2015, 116(9): 124-129.
- [23] XIE J, Li K Z, Li H J, et al. Ablation Behavior and Mechanism of C/C-ZrC-SiC Composites under an Oxyacetylene Torch at 3000 °C[J]. Ceramics International, 2013, 39(4): 4171-4178.
- [24] 兰昊, 张伟刚, 黄传兵, 等. C_f/SiC 复合材料表面 HfO₂ 涂层的制备及其抗热冲击性能研究[J]. 装备环境工程, 2016, 13(3): 25-30.
- [25] FENG T, LI H J, FU Q G, et al. Microstructure and Oxidation of Multi-layer MoSi₂-CrSi₂-Si Coatings for SiC Coated Carbon/Carbon Composites [J]. Corrosion Science, 2010, 52(9): 3011-3017.
- [26] ZOU L, WALI N, YANG J M, et al. Microstructural Development of a C_f/ZrC Composite Manufactured by Reactive Melt Infiltration[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(6): 1527-1535.
- [27] 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[J]. Corrosion Science, 2012, 58: 12-19.
- [28] 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[J]. Ceramics International, 2012, 38(5): 4337-4343.
- [29] CHEN S A, ZHANG C R, ZHANG Y D, et al. Preparation and Properties of Carbon Fiber Reinforced ZrC-ZrB₂ Based Composites via Reactive Melt Infiltration[J]. Composites B, 2014, 60: 222-226.
- [30] TONG Y G, BAI S X, YE Y C, et al. Reactive Melt Infiltration of a ZrB₂ Modified C/ZrC Composite by a Eutectic Zr-B Alloy[J]. Materials Letters, 2015, 138: 208-211.

- [31] TANG S F, DENG J Y, LIU W C, et al. Mechanical and Ablation Properties of 2D-Carbon/Carbon Composites Pre-infiltrated with a SiC Filler[J]. *Carbon*, 2006, 44: 2877-2882.
- [32] PAUL A, VENUGOPAL S, BINNER J G P, et al. UHTC-Carbon Fibre Composites: Preparation, Oxyacetylene Torch Testing and Characterization[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33: 423-432.
- [33] LI Q G, DONG S M, WANG Z, et al. Fabrication of a ZrC-SiC Matrix for Ceramic Matrix Composites via In-situ Reaction and its Application[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(1): 877-881.
- [34] LI Q G, DONG S M, WANG Z, et al. Fabrication and Properties of 3-D Cf/ZrC-SiC Composites via In-situ Reaction[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(1): 2483-2488.
- [35] KIM C, GRUMMON D S. Processing and Interface Characteristics of Graphite Fiber Reinforced Tantalum Carbide Matrix Composites[J]. *Scripta Materialia*, 1991, 24(10): 2351-2356.
- [36] XIAO K S, GUO Q G, LIU Z J, et al. Influence of Fiber Coating Thickness on Microstructure and Mechanical Properties of Carbon Fiber-reinforced Zirconium Diboride based Composites[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(1): 1539-1544.
- [37] TANG S F, DENG J Y, WANG S J, et al. Fabrication and Characterization of an Ultra-high-temperature Carbon Fiber-reinforced ZrB₂-SiC Matrix Composite[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(10): 3320-3322.
- [38] TANG S F, DENG J Y, WANG S J, et al. Comparison of Thermal and Ablation Behaviors of C/SiC Composites and C/ZrB₂-SiC Composites[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(1): 54-61.
- [39] YANG X, HUANG Q Z, SU Z A, et al. Ablative Property and Mechanism of C/C-ZrB₂-ZrC-SiC Composites Reinforced by SiC Networks under Plasma Flame[J]. *Corrosion Science*, 2016, 107: 9-20.
- [40] CHEN X, DONG S M, KAN Y M, et al. 3D C_f/SiC-ZrC-ZrB₂ Composites Fabricated via Sol-Gel Process Combined with Reactive Melt Infiltration[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(15): 3607-3613.
- [41] STUECKER J N, HIRSCHFELD D A, MARTIN D S. Oxidation Protection of Carbon-Carbon Composites by Sol-Gel Ceramic Coatings[J]. *Journal of Materials Science*, 1999, 34(22): 5443-5447.
- [42] LI K Z, XIE J, LI H J, et al. Ablative and Mechanical Properties of C/C-ZrC Composites Prepared by Precursor Infiltration and Pyrolysis Process[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2015, 31(1): 77-82.
- [43] XUE L, SU Z A, YANG X, et al. Microstructure and Ablation Behavior of C/C-HfC Composites Prepared by Precursor Infiltration and Pyrolysis[J]. *Corrosion Science*, 2015, 94: 165-170.
- [44] JIANG J M, WANG S, LI W, et al. Preparation and Properties of C/TaC Composites via PIP Process[J]. *Ceramics International*, 2017, 43: 2379-2383.
- [45] WESTWOOD M E, WEBSTER J D, DAY R J, et al. Oxidation Protection for Carbon Fibre Composites[J]. *Journal of Materials Science*, 1996, 31(6): 1389-1397.
- [46] HAN J C, HU P, ZHANG X H, et al. Oxidation Resistant ZrB₂-SiC Composites at 2200 °C[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(3-4): 799-806.
- [47] BARTULI C, VALENTE T, TULUI M. Plasma Spray Deposition and High Temperature Characterization of ZrB₂-SiC Protective Coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2002, 155(2-3): 260-273.
- [48] 魏玺, 李捷文, 张伟刚. HfB₂-HfC-SiC 改性 C/C 复合材料的超高温烧蚀性能研究[J]. *装备环境工程*, 2016, 13(3): 12-17.
- [49] 王玲玲, 嵇阿琳, 崔红, 等. ZrC 改性 C/C-SiC 复合材料的力学和抗烧蚀性能[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(2): 373-378.
- [50] 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[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2014, 27(6): 981-987.
- [51] GUO S Q, NAITO K, KAGAWA Y. Mechanical and Physical Behaviors of Short Pitch-based Carbon Fiber-reinforced HfB₂-SiC Matrix Composites[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(2): 1567-1574.
- [52] BALL R G J, MIGNANELLI M A, BARRY T I, et al. The Calculation of Phase Equilibria of Oxide Core-concrete Systems[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1993, 201: 238-249.
- [53] LI H J, YAO X Y, ZHANG Y L, et al. Effect of Heat Flux on Ablation Behaviour and Mechanism of C/C-ZrB₂-SiC Composite under Oxyacetylene Torch Flame[J]. *Corrosion Science*, 2013, 74(Complete): 265-270.
- [54] 张程. HfC、HfB₂ 有机前驱体的合成及其在 C/C-HfB₂-SiC 复合材料制备中的应用[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2017.
- [55] HU C L, PANG S Y, TANG S F, et al. Ablation and Mechanical Behavior of a Sandwich-structured Composite with an Inner Layer of C_f/SiC between Two Outer Layers of C_f/SiC-ZrB₂-ZrC[J]. *Corrosion Science*, 2014, 80(3): 154-163.
- [56] HU C L, HONG W H, XU X J, et al. Sandwich-structured C/C-SiC Composites Fabricated by Electromagnetic-coupling Chemical Vapor Infiltration[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 13120.
- [57] PAUL A, BINNER J, VAIDHYANATHAN B. "UHTC Composites for Hypersonic Applications", Chapter 7, in *Ultra-high Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications*[M]. First Edition. America: John Wiley & Sons, Inc, 2014.
- [58] LEVINE S R, OPILA E J, ROBINSON R C, et al. Characterization of an Ultra-High Temperature Ceramic Composite[R]. NASA TM-2004-213085, 2004.
- [59] TANG S F, DENG J Y, WANG S J, et al. Ablation Behaviors of Ultra-high Temperature Ceramic Composites[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 465(1-2): 1-7.