

特约专栏

## 碳纤维增强超高温陶瓷基复合材料研究进展

陈小武<sup>1,2</sup>, 董绍明<sup>1,2</sup>, 倪德伟<sup>1,2</sup>, 阚艳梅<sup>1,2</sup>,  
周海军<sup>1,2</sup>, 王震<sup>1,2</sup>, 张翔宇<sup>1,2</sup>, 丁玉生<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

(2. 中国科学院上海硅酸盐研究所 结构陶瓷与复合材料工程研究中心, 上海 200050)

**摘 要:** 超高温陶瓷(UHTCs)因在高超声速飞行器热防护领域的巨大应用前景而备受关注, 而脆性大、烧结成型困难是制约 UHTCs 广泛应用的实质问题。将碳纤维与 UHTCs 复合获得碳纤维增强超高温陶瓷基复合材料(C<sub>f</sub>/UHTCs)是克服这一问题的可靠方案。近 10 年来, 我国在 C<sub>f</sub>/UHTCs 工程应用方面获得了重大突破, 取得了一系列具有世界先进水平的应用成果。然而, 由于 C<sub>f</sub>/UHTCs 制备过程复杂, 服役环境苛刻(>2000 °C, >5 Ma 气流冲刷), 在结构演化、性能机理等方面仍存在一些关键科学问题亟需明确。综述了 C<sub>f</sub>/UHTCs 在基体改性、氧化烧蚀机理、高温力学行为等方面的研究进展, 并结合本团队的研究工作对 C<sub>f</sub>/UHTCs 的研究趋势进行了总结和展望, 旨在为进一步推动 C<sub>f</sub>/UHTCs 的研究和发展提供参考。

**关键词:** C<sub>f</sub>/UHTCs 复合材料; 基体改性; 氧化烧蚀; 高温力学性能; 结构调控

**中图分类号:** TQ342<sup>+</sup>.742; TQ174.75<sup>+</sup>8.1 **文献标识码:** A 1674-3962(2019)09-0843-12

## Progress on Carbon Fiber Reinforced Ultra-High Temperature Ceramic Matrix Composites

CHEN Xiaowu<sup>1,2</sup>, DONG Shaoming<sup>1,2</sup>, NI Dewei<sup>1,2</sup>, KAN Yanmei<sup>1,2</sup>,  
ZHOU Haijun<sup>1,2</sup>, WANG Zhen<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiangyu<sup>1,2</sup>, DING Yusheng<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure,  
Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(2. Structural Ceramics and Composites Engineering Research Center, Shanghai Institute of Ceramics,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** Ultra-high temperature ceramics (UHTCs) have received great attention due to their application potentials in the thermal protection system of hypersonic vehicles. The major problems that restrict the wide application of UHTCs are high brittleness and difficulty to be sintered. Introduction of carbon fiber into UHTCs to obtain fiber reinforced UHTCs (C<sub>f</sub>/UHTCs) is an effective solution to these problems. In the past 10 years, our country has made major breakthroughs in the engineering application of C<sub>f</sub>/UHTCs and obtained a series of world-class achievements. However, because of the complicated preparation process and harsh service environment (>2000 °C, >5 Ma airflow scouring), C<sub>f</sub>/UHTCs still exist several critical scientific issues need to be clarified, especially in terms of structural evolution and performance mechanisms. reviews The research progress on matrix modification, oxidation-ablation mechanism and high-temperature mechanical properties of C<sub>f</sub>/UHTCs was reviewed. Also, the future research trends of C<sub>f</sub>/UHTCs based on the recent research results of our group were summarized and prospected. This paper provides a reference for further research and development of C<sub>f</sub>/UHTCs.

**Key words:** C<sub>f</sub>/UHTCs; matrix modification; oxidation and ablation; high-temperature mechanical properties; micro-structure regulation

收稿日期: 2019-06-12 修回日期: 2019-08-09

基金项目: 上海市科学技术委员会资助项目(19ZR1464700)

第一作者: 陈小武, 男, 1990 年生, 助理研究员

通讯作者: 董绍明, 男, 1962 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: smdong@mail.sic.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201906016

### 1 前 言

20 世纪 50 年代末至 60 年代初, 美国国家航空航天局(NASA)针对火箭喷嘴、燃烧室等承受高热流密度(>1130 W/cm<sup>2</sup>)的热防护部件, 提出了对耐超高温(>1650 °C)抗氧化烧蚀材料的迫切需求<sup>[1]</sup>。在此背景

下,超高温陶瓷(UHTCs)逐渐获得关注并被确定为高超声速飞行器热防护候选材料<sup>[2]</sup>。UHTCs主要有两种使用形式:用作碳纤维增强碳基体复合材料( $C_f/C$ )的抗氧化烧蚀涂层,以及通过基体改性的方式获得碳纤维增强超高温陶瓷基复合材料( $C_f/UHTCs$ )。近10年来, $C_f/UHTCs$ 受到了大量的关注和报道,成为继碳化硅陶瓷基复合材料后高温材料的另一个研究热点。本文首先简要回顾了UHTCs的研究现状,然后重点阐述 $C_f/UHTCs$ 的研究进展,最后介绍了近年来作者团队在 $C_f/UHTCs$ 方面的研究工作,并对 $C_f/UHTCs$ 研究现状与趋势进行了总结和展望。

UHTCs具有高的硬度、强度和热稳定性等优异性能,在高超声速飞行器热防护领域具有广阔的应用前景。根据材料的组成,UHTCs可细分为硼化物、碳化物和氮化物,已公开的研究报道中主要涉及ZrC、HfC、TaC、ZrB<sub>2</sub>和HfB<sub>2</sub>等。一直以来,UHTCs的研究主要关注3个基本问题:如何促进致密化烧结,如何提升抗氧化性能,以及如何改善断裂韧性。实现UHTCs烧结致密化非常困难,通常需要在高温(>2000℃)和高压(>30 MPa)的条件下才能完成,这主要是由UHTCs的共价键结合能高和自扩散系数低等自身因素决定的<sup>[3]</sup>。烧结过程中UHTCs颗粒表面的氧化相也是阻碍烧结过程的重要因素。比如,烧结过程中ZrB<sub>2</sub>颗粒表面形成的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和ZrO<sub>2</sub>使ZrB<sub>2</sub>晶界扩散系数降低,从而抑制了烧结动力学过程<sup>[4]</sup>。因此,UHTCs烧结助剂的选取,首先要能够有效去除氧化相。例如B<sub>4</sub>C和C因具有强还原性,可以有效去除氧化相,因此是UHTCs较常用的烧结助剂<sup>[5]</sup>。另外,活性金属Ni<sup>[6]</sup>、Mo<sup>[7]</sup>、Nb<sup>[8]</sup>或Zr<sup>[9]</sup>也能有效去除氧化相,而且烧结过程中形成的金属液相能够显著促进颗粒重排和传质,近年来也常用作UHTCs的烧结助剂。UHTCs的一个显著特征是高温(>2000℃)耐烧蚀性能优异,但是中低温(800~1800℃)抗氧化性能不足,尤其是碳化物型UHTCs(如ZrC、HfC等)在温度高于500℃时就会氧化生成CO或CO<sub>2</sub><sup>[10]</sup>。目前改善其抗氧化性能的主要途径是添加第二相,如SiC<sup>[11,12]</sup>、MoSi<sub>2</sub><sup>[13,14]</sup>和LaB<sub>6</sub><sup>[15,16]</sup>等。为了进一步拓宽其抗氧化温度区间,三元相UHTCs获得了人们的关注,美国NASA研究发现三元相UHTCs(64%ZrC-20%ZrB<sub>2</sub>-16%SiC)(体积分数)在~2100℃依然能够保持优良的抗氧化性能<sup>[17]</sup>。近些年,三元相UHTCs的研究仍然备受关注<sup>[18-20]</sup>。UHTCs的另一个亟需解决的关键问题是如何改善其断裂韧性(通常低于5 MPa·m<sup>1/2</sup>),断裂韧性低就意味着可靠性差,因此改善其断裂韧性至关重要。目前,改善断裂韧性的方法主要有原位棒状ZrB<sub>2</sub>增韧<sup>[21]</sup>,添加碳纳米管

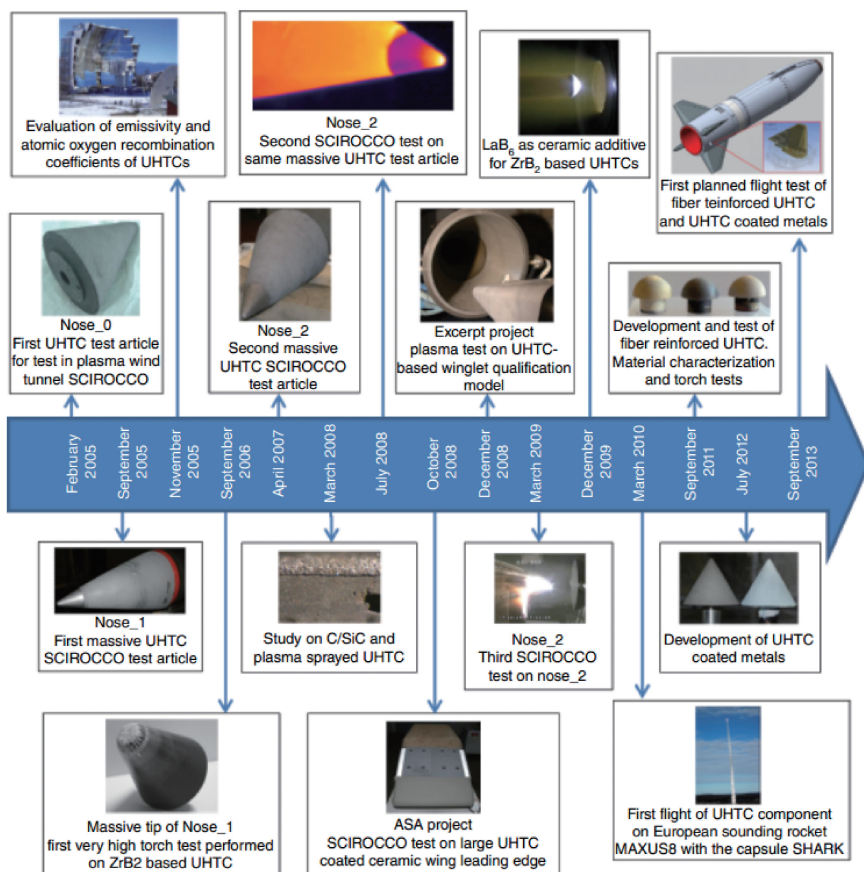
(CNTs)<sup>[22]</sup>、SiC晶须<sup>[23]</sup>、短切纤维或连续碳纤维<sup>[24,25]</sup>等。纳米管、晶须等作为增韧体普遍存在分散性差、可调控性难等缺点,因此仍处于基础研究阶段。从增韧效果和应用价值来说,连续碳纤维是比较理想的选择,也是目前UHTCs增韧研究的主流,极大推动了UHTCs的应用进程(图1)<sup>[26]</sup>。本文将重点阐述碳纤维增强超高温陶瓷基复合材料( $C_f/UHTCs$ )的研究进展。

## 2 碳纤维增强超高温陶瓷基复合材料

20世纪80年代,碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料( $C_f/SiC$ )因在航空航天热防护领域获得成功应用而备受瞩目。然而,SiC在高于1650℃时会发生主动氧化,限制了 $C_f/SiC$ 在更高温度热防护领域的应用(如火箭燃烧室、喷嘴等)。借助UHTCs优异的高温耐烧蚀特性,将UHTCs相引入碳纤维预制体制成 $C_f/UHTCs$ 有望填补这一应用空白。从高温氧化的角度看,碳纤维似乎不适合用作UHTCs增强体,然而碳纤维具有3个非常显著的优势:首先,高温力学性能突出,几乎是目前在高于2000℃的高温下仍保持优异力学性能的唯一纤维;其次,质地柔软,可编织成任意形状,一定程度上缓解了UHTCs广受诟病的成型难题;最后,就技术条件来说,碳纤维是商业化最早也是技术最成熟的高性能纤维,且相比于其它纤维,其价格更便宜。因此,无论从技术条件还是经济层面上来讲,碳纤维无疑是最合适的UHTCs的增强材料。以下将分别从基体改性、氧化烧蚀机理和高温力学性能3个方面来阐述 $C_f/UHTCs$ 的研究进展。

### 2.1 基体改性

单一组元的UHTCs抗氧化温度区间不足,因此有必要引入其它相进行改性。 $C_f/UHTCs$ 的基体改性,涉及到两个基本问题:首先,通过什么方法引入UHTCs相;其次,引入什么组元的UHTCs相。目前绝大多数关于 $C_f/UHTCs$ 研究的文献都是围绕这两个问题展开报道。目前常用的UHTCs相引入方法有化学气相渗透/沉积(CVI/CVD)<sup>[27,28]</sup>、有机前驱体浸渍与裂解(PIP)<sup>[29,30]</sup>、反应熔体渗透(RMI)<sup>[31,32]</sup>、浆料浸渍(SI)<sup>[18,33]</sup>、热压烧结(HP)<sup>[34,35]</sup>等。关于这些制备方法的基本原理,已有大量文献详细描述<sup>[36-38]</sup>,每种制备方法都有各自的优势和劣势。例如,CVI/CVD法虽然能够获得高纯度的UHTCs相,但制备的 $C_f/UHTCs$ 气孔率高(~15%);RMI法能够获得高致密的 $C_f/UHTCs$ ,但是高温熔体易导致纤维损伤严重。为了克服单一方法的不足,通常是多种方法联用,如CVI-PIP<sup>[39]</sup>、SI-MI<sup>[40]</sup>等。联用制备技术既能够充分发挥各方法的优势,又可以灵活设计和制备多组元 $C_f/UHTCs$ ,如 $C_f/ZrC-ZrB_2$ <sup>[41]</sup>、 $C_f/HfC-SiC$ <sup>[42]</sup>、 $C_f/TaC-SiC$ <sup>[43]</sup>、

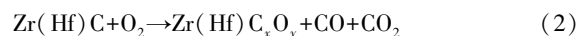
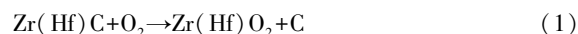
图1 意大利航空航天研究中心 UHTCs 试验历程(2005~2013)<sup>[26]</sup>Fig. 1 Test progress on UHTCs of Italian Aerospace Research Centre (2005~2013)<sup>[26]</sup>

$C_f/ZrC-ZrB_2-SiC$ <sup>[18]</sup>等。多组元  $C_f/UHTCs$  可以充分利用各组元的独特性质,通过调控组元配比与结构实现材料性能的提升。比如,提高  $SiC$  与  $ZrC$  比例能够显著提升  $C_f/ZrC-SiC$  的力学性能,当  $SiC$  与  $ZrC$  体积比由 16.0:16.1 增大至 24.1:11.9 时,  $C_f/ZrC-SiC$  抗弯强度由 228.1 提升至 431.6 MPa<sup>[44]</sup>。虽然引入  $SiC$  能够提升材料的力学性能和抗氧化性能,但  $SiC$  含量过高也会恶化高温耐腐蚀性能。因此,控制合适的组元配比是设计多组元  $C_f/UHTCs$  的关键<sup>[45, 46]</sup>。近年来,作者团队通过溶胶凝胶(sol-gel)法设计与调控预制体孔隙结构,结合 RMI 法制备了组元结构可调的  $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC$ ,并系统研究了  $ZrC$ 、 $ZrB_2$ 、 $SiC$  组元在高温烧蚀过程中物相和结构演化行为,为  $C_f/UHTCs$  的组元调控和性能提升提供了指导<sup>[47]</sup>。 $C_f/UHTCs$  的烧蚀性能与制备方法有关,一般而言,RMI 法制备的  $C_f/UHTCs$  致密度较高,因此烧蚀性能也会较优异(表 1)<sup>[48]</sup>。

## 2.2 氧化烧蚀机理

氧化烧蚀是  $C_f/UHTCs$  在服役过程中发生的最主要的物化行为,确保  $C_f/UHTCs$  具有优异抗氧化烧蚀性能的关键在于材料表面能够形成粘度适中、饱和蒸汽压较

低的氧化膜<sup>[49]</sup>。粘度适中是指氧化膜能够保证填堵材料表面气孔、裂纹,同时又具有一定的耐冲刷性。而饱和蒸汽压较低则能够减缓氧化膜的挥发损耗,从而有效遏制氧化烧蚀向材料内部蔓延。如  $ZrB_2-SiC$  在氧化过程中能够形成粘度适中、蒸汽压低的硼硅酸盐氧化膜,使得材料能够承受~1600℃的高温氧化<sup>[50]</sup>。Voitovich 等<sup>[51]</sup>研究了  $ZrC$  和  $HfC$  在 500~1200℃的氧化机理,主要氧化反应如下:



Voitovich 等发现反应(1)与(2)主要受氧分压控制,在氧化初期,由于氧分压充足,材料表面首先发生反应(1),随着氧扩散进入材料内部,由于内部氧分压较低,故主要发生反应(2)。表面氧化层结构表现为外部多孔  $ZrO_2$  (或  $HfO_2$ ) 层,内部致密  $ZrC_xO_y$  (或  $HfC_xO_y$ ) 层<sup>[52]</sup>。外部多孔层结合力较弱,在高速气流冲刷作用下,很容易从材料表面剥离。当温度高于 1500℃及以上时,  $ZrO_2$  (或  $HfO_2$ ) 发生烧结作用形成致密氧化膜,从而为材料提供保护。因此,单一基体组元的  $C_f/UHTCs$ ,如  $C_f/ZrC$ ,往往高温抗氧化烧蚀性能优异而低温抗氧化性能不足,改善途径就是添加中低温抗氧化性能优异的含 B 相(如  $B_4C$ <sup>[53]</sup>、

表 1 不同方法制备的  $C_f$ /UHTCs 的抗氧化烧蚀性能对比<sup>[48]</sup>Table 1 Comparison of oxidation and ablation resistance of  $C_f$ /UHTCs prepared by various methods<sup>[48]</sup>

Materials	Modified method	Density /( $g \cdot cm^{-3}$ )	Porosity /%	Carbon preform	Time/s	Ablation test	Mass ablation rate/( $mg \cdot s^{-1}$ )	Liner ablation rate/( $\mu m \cdot s^{-1}$ )
$C_f/C-ZrC-SiC$	TCVI+PIP	2.22	19.7	2D needle	120	Oxyacetylene, flame 3000 °C, $O_2 : 0.42 L \cdot s^{-1}$ , $C_2H_2 : 0.31 L \cdot s^{-1}$	-0.38	2.48
$C_f/C-HfC-SiC$	TCVI+PIP	2.38	—	2D needle	60	Oxyacetylene, 2.38 kW/m <sup>2</sup> , $O_2 : 0.24 L \cdot s^{-1}$ , $C_2H_2 : 0.18 L \cdot s^{-1}$	$0.15 mg \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$	1.40
$C_f/C-HfC-SiC$	TCVI+PIP	2.38	—	2D needle	60	Oxyacetylene, 4.18 kW/m <sup>2</sup> , $O_2 : 0.42 L \cdot s^{-1}$ , $C_2H_2 : 0.31 L \cdot s^{-1}$	$0.50 mg \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$	1.06
$C_f/C-ZrC-SiC$	TCVI+PIP	2.24	18.52	2.5D felts	120	Oxyacetylene, surface 2400 °C, $O_2 : 0.42 L \cdot s^{-1}$ , $C_2H_2 : 0.31 L \cdot s^{-1}$	1.90	12.00
$C_f/C-ZrC-SiC$	TCVI+PIP	1.96	14.90	2D needle	120	Oxyacetylene, flame 3000 °C, $O_2 : 0.42 L \cdot s^{-1}$ , $C_2H_2 : 0.31 L \cdot s^{-1}$	-0.40	1.02
$C_f/C-ZrC-SiC$	TCVI+PIP	2.21	21.17	2D needle	120	Oxyacetylene, flame 3000 °C, $O_2 : 0.42 L \cdot s^{-1}$ , $C_2H_2 : 0.31 L \cdot s^{-1}$	-0.33	2.79
$C_f/C-SiC-ZrC$	ICVI+RMI	2.04	—	Integer felt	30	Oxyacetylene, flame 2300 °C, $O_2 : 0.21 L \cdot s^{-1}$ , $C_2H_2 : 0.155 L \cdot s^{-1}$	0.69	2.33
$C_f/C-SiC-ZrC$	ICVI+RMI	2.04	—	Integer felt	60	Oxyacetylene, flame 2300 °C, $O_2 : 0.21 L \cdot s^{-1}$ , $C_2H_2 : 0.155 L \cdot s^{-1}$	0.57	2.67
$C_f/C-SiC-ZrC$	ICVI+RMI	1.86	0.3	2D needle	60	Oxyacetylene, flame 2300 °C, $O_2 : 0.21 L \cdot s^{-1}$ , $C_2H_2 : 0.155 L \cdot s^{-1}$	0.28	0.33
$C_f/C-SiC-ZrC$	ICVI+RMI	1.86	0.3	2D needle	90	Oxyacetylene, flame 2300 °C, $O_2 : 0.21 L \cdot s^{-1}$ , $C_2H_2 : 0.155 L \cdot s^{-1}$	0.21	1.44
$C_f/C-SiC-ZrC$	RMI	2.81	3.5	2.5D needle	60	Oxyacetylene, surface 2500 °C, $O_2 : 1.96 L \cdot s^{-1}$ , $C_2H_2 : 0.696 L \cdot s^{-1}$	0.02	-0.33
$C_f/C-ZrB_2-SiC-ZrC$	RMI	2.83	—	Carbon cloth	7.5	Oxyacetylene, 4000 kW/m <sup>2</sup>	3.90	0.22
$C_f/C-SiC-MoSi_2$	VFI	1.72	—	Felts	30	Oxyacetylene	0.76	5.10
$C_f/C-ZrB_2-SiC$	TCVI+PIP	2.09	—	Integer felt	120	Oxyacetylene, flame 2000 °C, $O_2 : 0.24 L \cdot s^{-1}$ , $C_2H_2 : 0.18 L \cdot s^{-1}$	$0.01 mg \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$	2.45
$C_f/C-ZrB_2-SiC$	TCVI+PIP	2.09	—	Integer felt	120	Oxyacetylene, flame 2300 °C, $O_2 : 0.31 L \cdot s^{-1}$ , $C_2H_2 : 0.23 L \cdot s^{-1}$	$0.08 mg \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$	5.48
$C_f/C-ZrB_2-SiC$	TCVI+PIP	2.09	—	Integer felt	120	Oxyacetylene, flame 2700 °C, $O_2 : 0.38 L \cdot s^{-1}$ , $C_2H_2 : 0.29 L \cdot s^{-1}$	$0.30 mg \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$	9.12
$C_f/C-ZrB_2-SiC$	TCVI+PIP	2.09	—	Integer felt	120	Oxyacetylene, flame 2700 °C, $O_2 : 0.42 L \cdot s^{-1}$ , $C_2H_2 : 0.31 L \cdot s^{-1}$	$0.42 mg \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$	12.74
$C_f/C-ZrB_2-ZrC$	TCVI+PIP	1.89	—	Needle	60	Oxyacetylene, flame 2200 °C, $O_2 : 0.42 L \cdot s^{-1}$ , $C_2H_2 : 0.31 L \cdot s^{-1}$	$0.34 mg \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$	9.60
$C_f/C-ZrB_2-ZrC-SiC$	TCVI+PIP	1.87	—	Needle	60	Oxyacetylene, flame 2200 °C, $O_2 : 0.42 L \cdot s^{-1}$ , $C_2H_2 : 0.31 L \cdot s^{-1}$	$0.24 mg \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$	10.60
$C_f/C-ZrB_2-ZrC-SiC$	PIP	2.44	12	3D fabrics	300	Plasma wind tunnel, surface 2000 °C	10.00	2.00
$C_f/C-ZrB_2-ZrC-SiC$	CVI+PIP	2.0	—	3D	120	Oxyacetylene, flame 3000 °C, $O_2 : 0.42 L \cdot s^{-1}$ , $C_2H_2 : 0.31 L \cdot s^{-1}$	-0.50	1.00
$C_f/C-ZrB_2-ZrC-SiC$	CVI+PIP	2.0	—	3D	120	Plasma generator, surface 2300 °C	-0.13	0.04
$C_f/C-ZrC-ZrB_2$	SI+RMI	3.07	9.1	3D	30	Oxyacetylene, surface 2000 °C	3.90	10.00
$C_f/C-ZrB_2-ZrC-SiC$	HP	2.61	21	Carbon cloth	60	Oxyacetylene, surface 2100 °C	2.08	5.30



BN<sup>[54]</sup>、含 Si 相(如 SiC<sup>[55]</sup>、TaSi<sub>2</sub><sup>[56]</sup>)等, 利用产生的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 等中低温氧化膜对材料提供保护。研究表明, 引入 Ta 同样能够显著提升 ZrC 的低温抗氧化性能, 其原因在于 ZrO<sub>2</sub> 的部分 Zr 原子被 Ta 取代后, 使得氧空位降低, 进而降低了氧扩散速率<sup>[57]</sup>。与 ZrC 相比, ZrB<sub>2</sub> 具有较优异的低温抗氧化性能。ZrB<sub>2</sub> 经 500~1100 °C 氧化后表面生成了 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜, 能够有效隔绝外界氧气进入材料内部<sup>[58]</sup>。在 1100~1400 °C 时, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 蒸汽压急剧增加, 氧化膜挥发损耗加剧<sup>[59]</sup>。在 1400 °C 以上时, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 蒸发耗散速率与生成速率几乎相当, 氧化膜因气相 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 逸出而出现大量孔洞, 从而导致材料迅速氧化失效<sup>[60]</sup>。将 SiC 与 ZrB<sub>2</sub> 结合获得 ZrB<sub>2</sub>-SiC, 氧化后能够形成 SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 等多层次的氧化层结构(图 2), 尤其是 ZrO<sub>2</sub> 骨架结构对 SiO<sub>2</sub> 液相形成有效支撑, 能够显著改善 SiO<sub>2</sub> 相的耐冲刷性, 使材料在较宽温度区间均表现出非常优异的抗氧化性能<sup>[61, 62]</sup>。正是基于 ZrC、ZrB<sub>2</sub> 和 SiC 等在不同温度区间具有不同的氧化特性, 可针对 C<sub>f</sub>/UHTCs 的性能要求和应用环境, 设计和引入多种抗氧化基体组元, 从而显著提升材料的抗氧化烧蚀性能<sup>[63]</sup>。

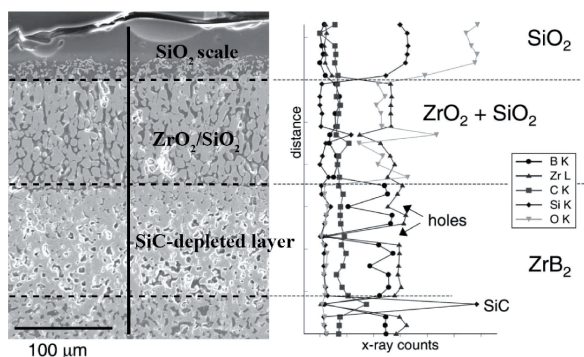


图 2 ZrB<sub>2</sub>-SiC 基复合材料表面氧化层结构<sup>[62]</sup>

Fig. 2 Microstructure of oxidation scale in ZrB<sub>2</sub>-SiC composite<sup>[62]</sup>

## 2.3 高温力学性能

C<sub>f</sub>/UHTCs 服役于力/热/氧极端环境中, 因此除了高温抗氧化烧蚀性能外, 高温力学性能也是另一项重要评价指标。目前大多数研究报道主要关注 C<sub>f</sub>/UHTCs 的常温力学性能, 而常温力学性能更多地是体现不同制备方法对材料力学性能的影响, 很难反映 UHTCs 基体相本身的力学特性。RMI 法制备的 C<sub>f</sub>/UHTCs 结构致密, 弹性模量通常比其它方法制备的高, 但由于纤维损伤严重, 其断裂强度会比较低。PIP 法制备的 C<sub>f</sub>/UHTCs 纤维损伤较小, 强度较高, 然而孔隙率较高导致材料弹性模量较低。在高温作用下, UHTCs 相会发生位错滑移、晶粒偏转等, 并表现出塑性变形的特征, 因此高温力学性能更能体现 C<sub>f</sub>/UHTCs 的力学特性。Vinci 等<sup>[43]</sup> 研究了 C<sub>f</sub>/ZrC-SiC 和 C<sub>f</sub>/TaC-SiC 在 Ar 气氛下的高温力学行为, 相比于常温, 1500 °C 时两者的抗弯强度均有大幅度提升 (~450 MPa), 这主要源于材料的残余应力在高温下得到完全释放。1500~2100 °C 时, 两者的抗弯强度开始减小, 但依然大于常温时的抗弯强度。2100 °C 时, 两者开始发生显著的塑性变形, 屈服强度分别为 211 和 319 MPa, 断裂强度分别为 440 和 368 MPa。塑性变形虽然使得材料强度降低, 但材料的断裂应变显著提升(图 3)。在更高温下, 部分气相产物生成并从材料内部逸出, 材料的力学行为更加复杂。现有文献中, 关于 UHTCs 塑性变形的微观机理还很不清晰。比如, 位错沿 <110>|111 发生滑移一直以来被认为是 TaC 塑性变形的的主要微观机制<sup>[64]</sup>。然而, 也有观点提出, 高温下由碳原子扩散主导的塑性流动才是 TaC 塑性变形的的主要微观机制<sup>[65]</sup>。总之, C<sub>f</sub>/UHTCs 高温力学行为对测试条件(加载速率、温度、气氛等)相当敏感, 关于 C<sub>f</sub>/UHTCs 高温力学机理, 如 UHTCs 相高温塑性变形机制等方面至今没有取得共识, 因此仍需进一步研究。

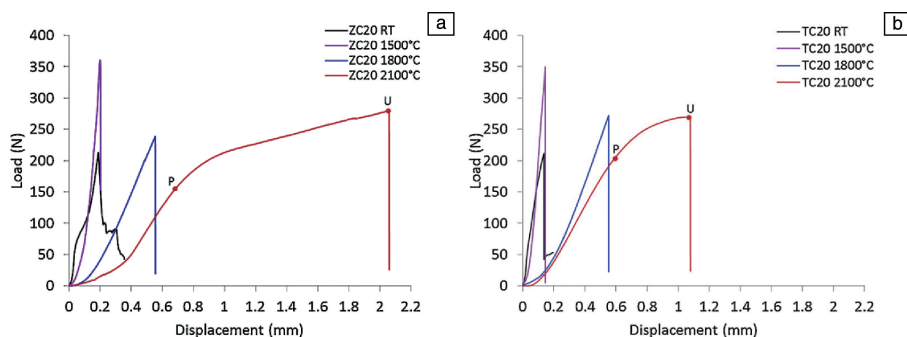


图 3 C<sub>f</sub>/ZrC-SiC (a) 和 C<sub>f</sub>/TaC-SiC (b) 的常温 (RT) 和高温 (1500, 1800, 2100 °C) 弯曲线-位移曲线 (P 和 U 分别代表屈服强度和断裂强度)<sup>[43]</sup>

Fig. 3 Flexural load-displacement curves of C<sub>f</sub>/ZrC-SiC (a) and C<sub>f</sub>/TaC-SiC (b) tested at RT, 1500, 1800 and 2100 °C (P and U denote yield strength and ultimate strength respectively)<sup>[43]</sup>

### 3 作者团队近期关于 $C_f/UHTCs$ 的研究工作

作者团队(中国科学院上海硅酸盐研究所董绍明研究员团队)在 2008 年就发表了  $C_f/UHTCs$  的研究论文<sup>[66]</sup>, 是我国  $C_f/UHTCs$  研究领域的主要开创者, 为我国实现  $C_f/UHTCs$  工程化应用作出了突出贡献。近 10 年来, 作者团队针对  $C_f/UHTCs$  开展了持续的研究, 在材料结构与制备、结构表征和性能测试等方面具有深厚的研究基础, 并形成了比较完善的理论体系<sup>[67-70]</sup>, 下面将介绍近 3 年来作者团队在  $C_f/UHTCs$  方面的主要研究工作。

在结构设计上, 以纳米  $ZrO_2$  为造孔剂, 树脂碳为还原剂, 通过 RMI 法制备了  $ZrC$  纳米相弥散分布的  $C_f/ZrC-SiC$ (图 4), 提出了  $ZrC$  纳米相的溶解-析出形成机理<sup>[71]</sup>, 为通过 RMI 过程调控  $C_f/UHTCs$  微结构奠定了理论基础。在此基础上, 开发了 sol-gel 法调控孔隙结构促进 RMI 动力学过程的制备方法, 借助该方法制备了  $C_f/SiC-ZrC-ZrB_2$ (图 5), 获得了孔隙结构对 RMI 动力学过程、材料微结构与性能的影响规律, 并结合 RMI 动力学计算对实验结果进行了验证。该研究为基于 RMI 动力学过程调控优化  $C_f/UHTCs$  制备提供了新思路<sup>[72, 73]</sup>。长期以来, 高温熔体侵蚀纤维或界面导致性能恶化是 RMI 法制备  $C_f/UHTCs$  面临的主要挑战。针对这一问题, 作者团队近期在纤维束表面包裹一层  $ZrC$  涂层, 有效抑制了纤维损伤现象, 制备的  $C_f/ZrC-SiC$  抗弯强度高达 380 MPa, 相比于已有的报道(150~250 MPa)<sup>[39-41]</sup>, 力学性能获得了大幅提升,

为  $C_f/UHTCs$  的性能优化提供了有益借鉴<sup>[74]</sup>。

在结构转化与调控上, 作者团队深入研究了  $C_f/UHTCs$  在 RMI 过程中的界面损伤机理, 发现  $(PyC-SiC)_2$  复合界面层在  $ZrSi_2$  熔体作用下,  $Zr$  与  $PyC$  层反应生成  $ZrC$ , 该反应是一个剧烈的放热反应( $\sim 198.5$  kJ/mol), 放出的热量导致  $SiC$  层熔融。界面损伤后,  $Zr$  原子能够迅速扩散并富集在碳纤维表面, 在纤维内部原位形成纳米  $ZrC$  颗粒。根据损伤界面结构特征, 提出了  $Zr$  主导的反应-类熔融界面损伤机理(图 6)。此外, 热力学/热传导计算结果和对比实验结果进一步确认了该损伤机理。该损伤机理的确立, 为  $C_f/UHTCs$  界面结构设计提供了重要参考<sup>[75]</sup>。另外, 纤维预制体孔隙结构不均匀(束内 0~10  $\mu m$ , 束间 10~200  $\mu m$ ) 导致纤维束内与束间的 RMI 动力学过程不同步, 具体表现为合金熔体优先渗入并填充束间大孔隙, 使  $UHTCs$  基体相聚集分布于纤维束间。另外, 大孔隙内的熔体扩散距离长, 很容易因反应不完全导致熔体残余。针对这一问题, 作者团队采用束内束间孔隙结构分区调控的思路(图 7), 即首先用低粘度、低转化率的  $B_4C$  溶胶溶液( $H_3BO_3$  为硼源, 聚乙烯醇(PVA)为碳源)浸渍纤维束内, 然后用高粘度、高转化率的  $B_4C$  溶胶溶液浸渍纤维束间, 使两者孔隙的尺寸差异迅速缩小, 最终实现束内与束间 RMI 过程充分进行和  $UHTCs$  相均匀分布<sup>[72, 73]</sup>。由于纤维束孔隙结构的调控有效促进了 RMI 动力学过程, 使  $ZrSi_2$  熔体残余得到消除, 材料的力学性能获得显著提升<sup>[76]</sup>。

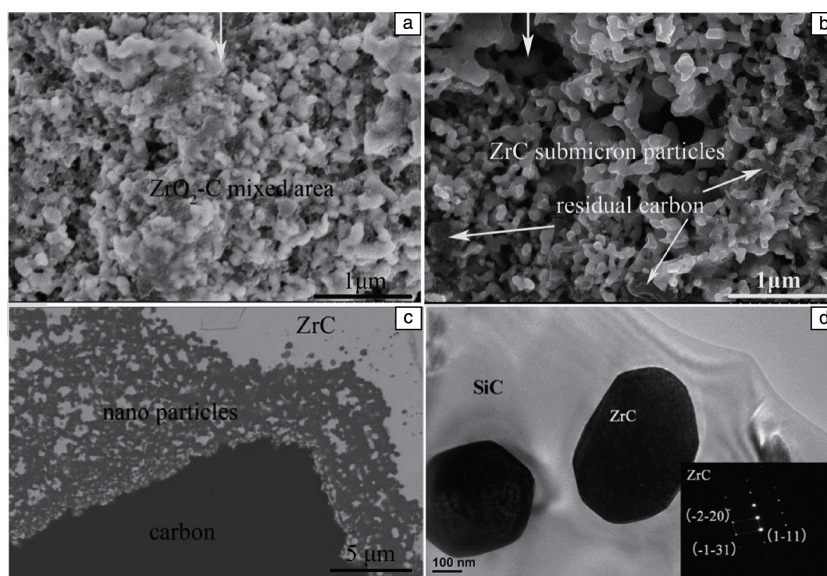
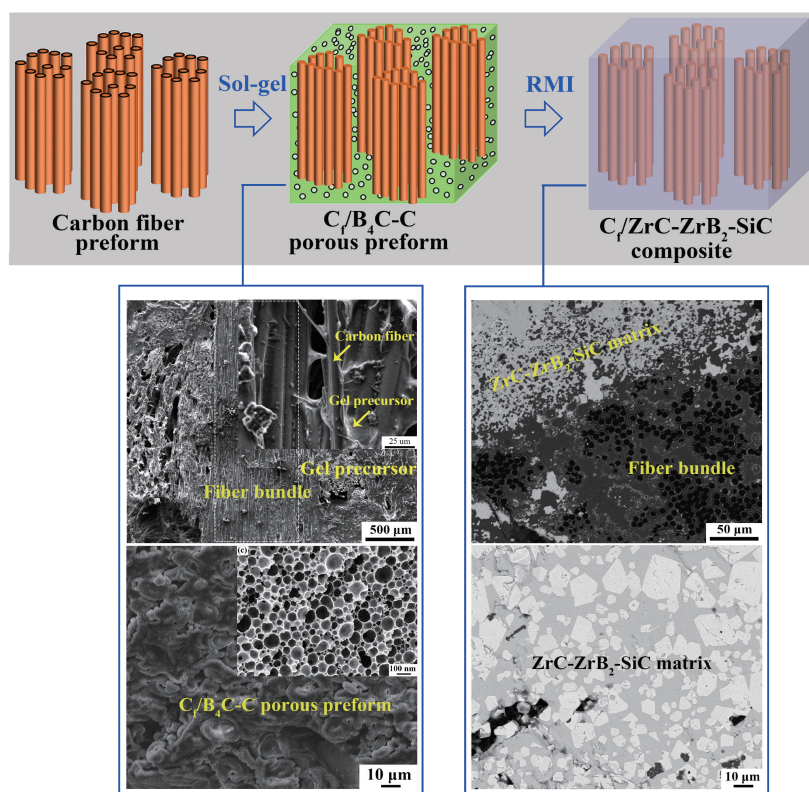
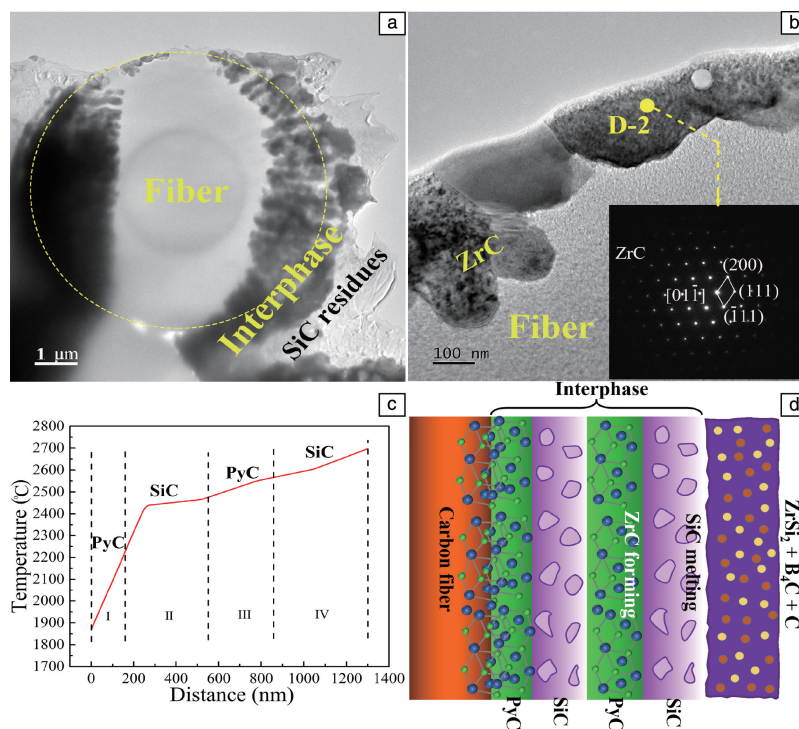


图 4 以纳米  $ZrO_2$  为造孔剂采用 RMI 法制备的  $C_f/ZrC-SiC$ <sup>[71]</sup>: (a)  $C_f/ZrO_2-C$  预制体 SEM 照片, (b) 碳热还原后获得的  $C_f/ZrC-C$  多孔预制体 SEM 照片, (c) 熔渗后  $C_f/ZrC-SiC$  的 SEM 照片, (d)  $C_f/ZrC-SiC$  的 TEM 照片

Fig. 4  $C_f/ZrC-SiC$  through RMI method with nano  $ZrO_2$  powders as pore-making agent<sup>[71]</sup>: (a) SEM image of  $C_f/ZrO_2-C$  preform, (b) SEM image of  $C_f/ZrC-C$  porous preform after carbothermal treatment, (c) SEM image of  $C_f/ZrC-SiC$  after RMI, (d) TEM image of  $C_f/ZrC-SiC$



图5 Sol-gel 多孔体构建 RMI 制备  $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC$  原理示意图<sup>[72, 73]</sup>Fig. 5 Preparation route of  $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC$  via RMI based on sol-gel derived pore structure<sup>[72, 73]</sup>图6 RMI 过程中  $(PyC-SiC)_2$  界面相的损伤形貌(a, b)与机理(c, d)<sup>[75]</sup>Fig. 6 Degraded morphologies (a, b) and degradation mechanism (c, d) of  $(PyC-SiC)_2$  interphase during RMI process<sup>[75]</sup>

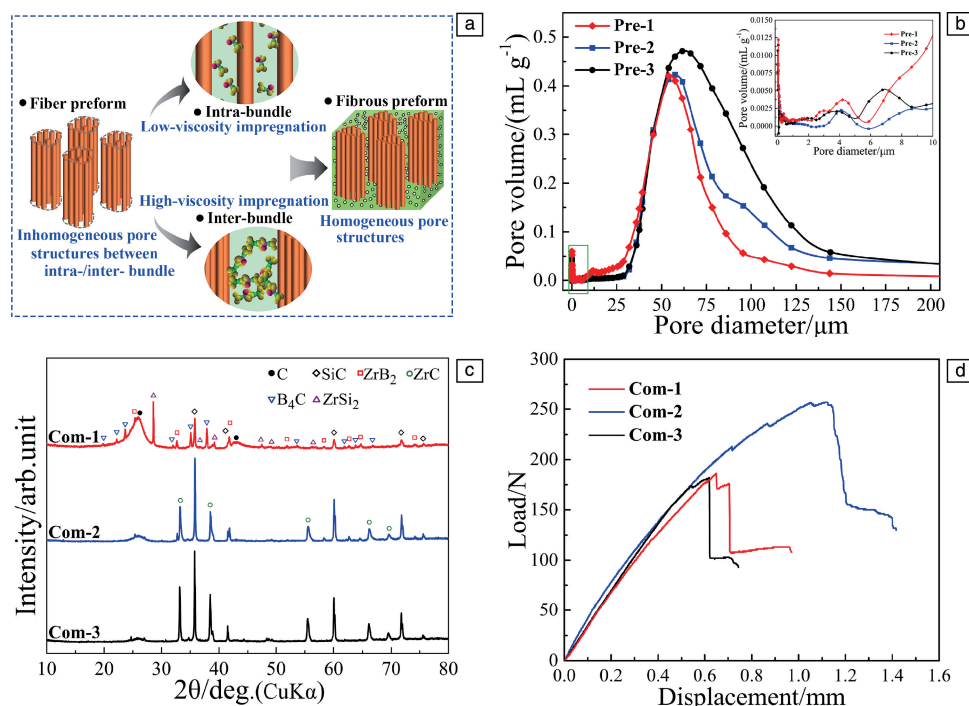


图 7 分区调控纤维预制体孔隙结构的  $C_f/UHTCs$  优化制备: (a) 纤维束内束间孔隙分区调控原理, (b)  $C_f/B_4C-C$  预制体孔径分布, (c)  $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC$  材料的 XRD 图谱, (d)  $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC$  材料的三点弯载荷-位移曲线<sup>[76]</sup>

Fig. 7 Optimizing preparation of  $C_f/UHTCs$  via multi-region adjusting pore structures in fibrous preform: (a) schematic illustration of the multi-region adjustment, (b) pore size distribution of  $C_f/B_4C-C$  preforms, (c) XRD patterns of  $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC$ , (d) three-point flexural load-displacement curves of  $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC$ <sup>[76]</sup>

RMI 动力学过程与原位反应是 RMI 制备  $C_f/UHTCs$  的主要控制要素。除了调控 RMI 动力学过程可以改善 UHTCs 相分布之外, 调控原位反应热力学参数也能够调控 UHTCs 相结构, 比如在一定条件下原位形成棒状结构的  $ZrB_2$  相(图 8)。尽管棒状结构的  $ZrB_2$  相在反应烧结制备  $ZrB_2-ZrC$  复相陶瓷的相关研究中得到了大量报道<sup>[77-80]</sup>, 但在  $C_f/UHTCs$  相关的研究中还鲜有报道。根据 RMI 反应原理, 可以确定  $ZrB_2$  的生成反应为:  $Zr+B_4C \rightarrow ZrB_2+ZrC$ 。B 原子溶解于熔体中并在局部微区形成富 B 相, 富 B 相与 Zr 结合生成  $ZrB_2$ 。随着反应的进行,  $ZrB_2$  周边的 Zr 原子浓度下降, 此时 Zr 原子扩散控制了  $ZrB_2$  的生长过程<sup>[78]</sup>。 $ZrB_2$  周边明显的 Zr 分布进一步证实了 Zr 原子扩散对  $ZrB_2$  生长行为的决定性作用(图 8e)。由于  $ZrB_2$  是六方晶型, 具有特定的生长择优取向, 使得原位生成的  $ZrB_2$  具有显著的棒状结构。另外, 作者团队近期在  $C_f/UHTCs$  的制备过程中还发现了棒状  $ZrSi_2$  结构的形成<sup>[74]</sup>。显然, 棒状结构有利于提升材料的断裂韧性。因此, 揭示棒状结构生长的热力学/动力学影响规律, 对  $C_f/UHTCs$  的微结构调控和性能提升具有重要意义。

在烧蚀机理方面, 作者团队系统研究了  $C_f/SiC-ZrC-ZrB_2$  的氧化烧蚀行为, 揭示了氧化反应、氧化相挥发和

机械冲刷等材料形貌结构的作用规律(图 9)<sup>[47]</sup>。经  $1800\sim 2400\text{ }^\circ\text{C}$  等离子体烧蚀考核后材料质量烧蚀率( $R_m$ )和线烧蚀率( $R_l$ )分别低于  $2.92\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $100\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。在较低的烧蚀温度( $1800\sim 2000\text{ }^\circ\text{C}$ )下, 材料表面形成了致密的硼硅酸盐氧化膜,  $R_m$  和  $R_l$  均表现为负值, 即材料表面因氧化膜的形成导致质量和厚度增加, 表明氧化膜的生成速率大于其挥发损耗速率。而在较高的烧蚀温度( $2000\sim 2400\text{ }^\circ\text{C}$ )下,  $B_2O_3$  和  $SiO_2$  等低熔点氧化相开始剧烈蒸发, 其挥发损耗速率开始超过氧化生成速率, 从而导致氧化膜损耗, 此时材料表现为正烧蚀率。在正烧蚀阶段, 由于  $B_2O_3$  和  $SiO_2$  剧烈挥发, 过饱和  $ZrO_2$  相从氧化膜中析出并暴露在烧蚀表面, 在高温作用下发生类液相烧结形成  $ZrO_2$  氧化膜。由此可见, 在低温区和高温区烧蚀下,  $C_f/SiC-ZrC-ZrB_2$  表面均能形成稳定氧化膜(硼硅酸盐和  $ZrO_2$  氧化膜), 从而有效阻止氧气扩散, 并延缓氧化烧蚀迅速向内蔓延, 这是材料在宽温区表现出优异抗氧化烧蚀性能的主要原因。另外,  $SiC$  氧化模式的转变(被动氧化转变为主动氧化)在材料的氧化烧蚀过程中也发挥着重要作用。在低温烧蚀阶段,  $SiC$  氧化为液相  $SiO_2$  (被动氧化), 能够促进致密氧化膜的形成并提高材料的耐烧蚀性能。而在高温烧蚀阶段,  $SiC$  氧化为气态  $SiO$



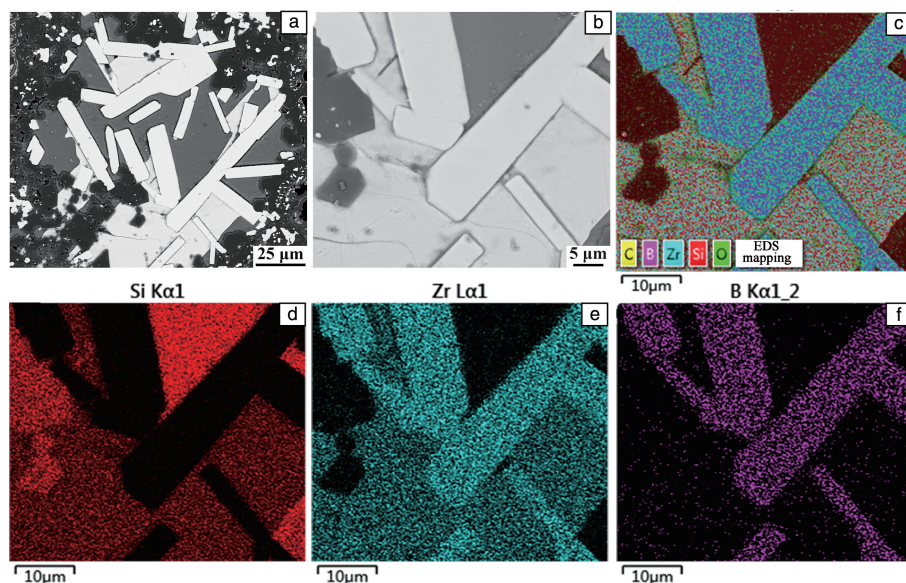
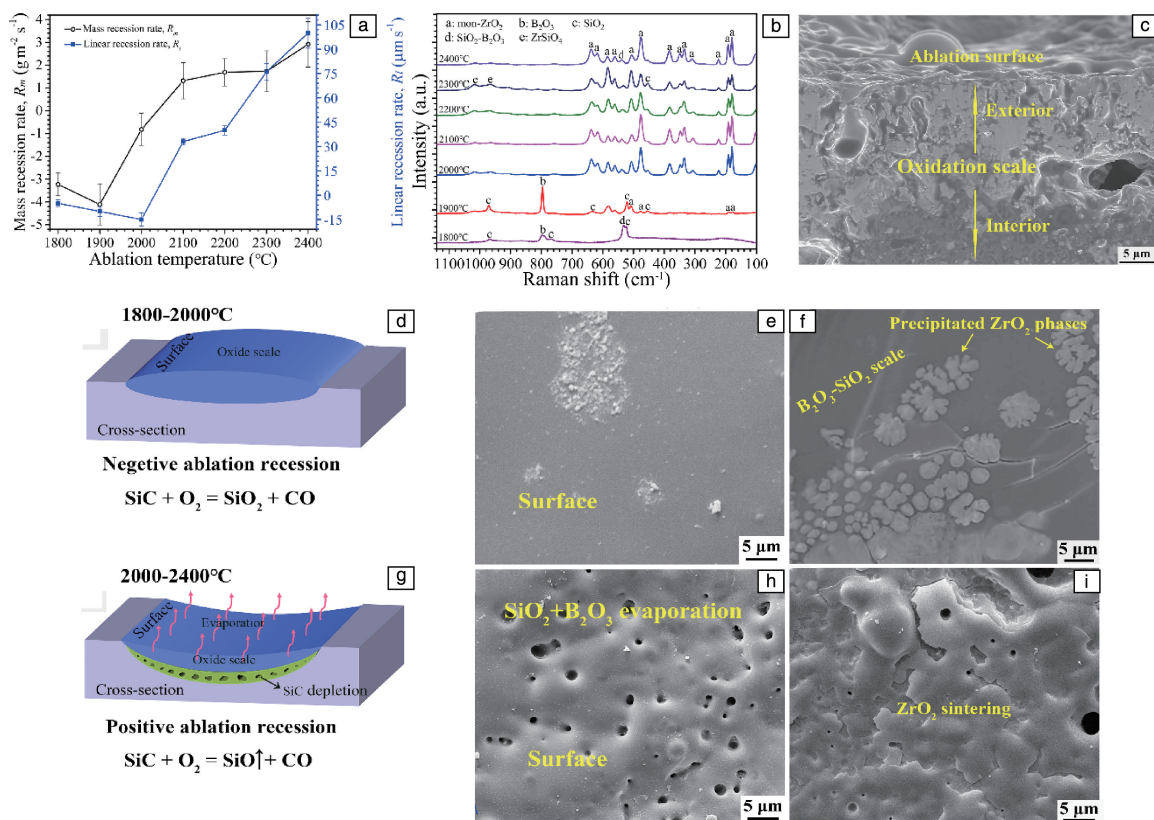
图8  $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC$  基体棒状  $ZrB_2$  结构与形成机理Fig. 8 Rod-like  $ZrB_2$  structure in  $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC$  and the formation mechanism

图9 通过空气等离子体烧蚀实验,  $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC$  在 1800~2400 °C 下的烧蚀行为<sup>[47]</sup>: (a) 质量烧蚀率和线烧蚀率, (b) 烧蚀表面 Raman 图谱, (c) 烧蚀截面 SEM 照片, (d) 1800~2000 °C 下的烧蚀机理示意图, (e, f) 1800~2000 °C 下的烧蚀表面、截面形貌 SEM 照片, (g) 2000~2400 °C 下的烧蚀机理示意图, (h, i) 2000~2400 °C 下的烧蚀表面、界面形貌 SEM 照片

Fig. 9 Ablation behavior of  $C_f/ZrC-ZrB_2-SiC$  under 1800~2400 °C by air plasma ablation experiment<sup>[47]</sup>: (a) mass and linear recession rates, (b) Raman spectra of the ablated surfaces, (c) ablation morphology of cross section, (d) illustration of the ablation mechanism at 1800~2000 °C, (e, f) SEM images of the surface and cross section morphologies at 1800~2000 °C, (g) illustration of the ablation mechanism at 2000~2400 °C, (h, i) SEM images of the surface and cross section morphologies at 2000~2400 °C

(主动氧化), SiO 透过氧化膜扩散逸出材料表面, 并在材料内部留下 SiC 耗散多孔层。随着主动氧化的不断进行, SiC 耗散多孔层的孔隙结构不断长大, 致使表面氧化膜附着力降低, 在高速等离子体机械冲刷作用下发生结构坍塌, 致使烧蚀过程向内蔓延。

## 4 结 语

作为高超声速飞行器极具应用潜力的热防护材料,  $C_f/UHTCs$  近年来一直是极端领域高温材料的研究焦点。本文总结了  $C_f/UHTCs$  在基体改性、高温力学性能、氧化烧蚀机理等方面的研究进展, 并介绍了作者团队在  $C_f/UHTCs$  结构与性能调控等方面的最新研究成果, 旨在深化对  $C_f/UHTCs$  结构转化、性能机理等关键科学问题的认识。随着高超声速飞行技术的不断发展, 对热防护材料的抗氧化烧蚀性能提出了更高要求, 因此  $C_f/UHTCs$  的发展依然任重道远。具体而言,  $C_f/UHTCs$  在以下几个方面需要加强研究:

(1) 目前  $C_f/UHTCs$  氧化烧蚀试验条件、样品规格等都没有统一的标准, 导致不同文献报道的抗氧化烧蚀性能很难形成对比, 无法给  $C_f/UHTCs$  性能优化提供指导。因此, 建立统一的烧蚀考核标准是一项重要工作。而且, 基体各组元的体积含量与分布形态、热流密度、氧分压等是  $C_f/UHTCs$  烧蚀行为的决定性因素, 目前还缺乏比较系统和深入的定量研究报道。

(2) 作为面向高温极端环境应用的  $C_f/UHTCs$ , 关于其高温力学性能的现有研究报道还十分匮乏。尽管已有研究证实在高于 2000 °C 时, UHTCs 相启动位错滑移、晶粒偏转等塑性变形机制, 使得  $C_f/UHTCs$  高温力学行为表现出明显异于常温力学行为的特征。然而, UHTCs 相高温塑性变形机理, 如位错滑移机制、原子扩散机制以及外界条件(温度、加载速率、气氛等)对塑性变形的影响规律还需深入研究。

(3) 关于  $C_f/UHTCs$  结构设计与调控的研究报道依然不多, 大多数研究还是停留在改进制备工艺上, 总体而言, 这种改进对材料性能的提升空间不大。而根据制备原理, 能够有针对性地进行结构设计和调控, 是  $C_f/UHTCs$  精细制备的必经之路。如对于 RMI 法制备  $C_f/UHTCs$  来说, 借助熔渗预制体孔隙结构构建与调控, 有望大幅度优化  $C_f/UHTCs$  的制备过程。当然, 借助计算机强大的计算能力, 精确解析孔隙结构参数对 RMI 动力学过程的影响, 有助于形成 RMI 过程精确调控的系统理论, 这是今后 RMI 法制备  $C_f/UHTCs$  的重要关注点。

## 参考文献 References

[1] STEURER W H, CRANE R M, GILBERT L L, *et al.* Thermal Protec-

tion Systems: Report on the Aspects of Thermal Protection of Interest to NASA and the Related Materials R&D Requirements. Washington, DC: National Aeronautics and Space Administration; 1962.

- [2] RASKY D, BULL J. Ultra-High Temperature Ceramics. NASA Report RTOP 232-01-04. Washington, DC: National Aeronautics and Space Administration; 1994.
- [3] SONBER J K, SURI A K. Advances in Applied Ceramics[J], 2011, 110(6): 321-334.
- [4] JUNG S H, OH H C, KIM J H, *et al.* Journal of Alloys & Compounds [J], 2013, 548(1): 173-179.
- [5] ZHU S M, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, *et al.* Materials Science & Engineering A[J], 2007, 459(1/2): 167-171.
- [6] MONTEVERDE F, BELLOSI A, GUICCIARDI S. Journal of the European Ceramic Society[J], 2002, 22(3): 279-288.
- [7] WANG H, CHEN D, WANG C A, *et al.* International Journal of Refractory Metals & Hard Materials[J], 2009, 27(6): 1024-1026.
- [8] SUN X, HAN W B, HU P, *et al.* International Journal of Refractory Metals & Hard Materials[J], 2010, 28(3): 472-474.
- [9] RAN S, HUANG S G, BIEST O V D, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2012, 32(10): 2537-2543.
- [10] GOZZI D, GUZZARDI G, MONTOZZI M, *et al.* Solid State Ionics [J], 1997, 101-103: 1243-1250.
- [11] CHARPENTIER L, LUCAS R, FOUCAUD S, *et al.* Ceramics International[J], 2016, 42(9): 10985-10991.
- [12] WANG X F, LIU J C, HOU F, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2015, 98(1): 197-204.
- [13] PIERRAT B, BALAT-PICHELIN M, SILVESTRONI L, *et al.* Solar Energy Materials & Solar Cells[J], 2011, 95(8): 2228-2237.
- [14] XU J J, YANG T T, YANG Y, *et al.* Corrosion Science[J], 2018, 132: 161-169.
- [15] ZHAO L Y, JIA D C, DUAN X M, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2011, 94(11): 3648-3650.
- [16] ZHANG X H, HU P, HAN J C, *et al.* Scripta Materialia[J], 2007, 57(11): 1036-1039.
- [17] JEFFREY B, MICHAEL J W, LARRY K. Ablation Resistant Zirconium and Hafnium Ceramics; United States, US005750450A[P], 1998-05-12.
- [18] INOUE R, ARAI Y, KUBOTA Y, *et al.* Ceramics International[J], 2018, 44(7): 8387-8396.
- [19] KUBOTA Y, YANO M, INOUE R, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2018, 38(4): 1095-1102.
- [20] WANG Z, ZHOU P, WU Z J. Corrosion Science[J], 2015, 98: 233-239.
- [21] XU L, HUANG C Z, LIU H L, *et al.* Materials & Design[J], 2013, 49: 226-233.
- [22] JIN H, MENG S H, XIE W H, *et al.* Materials[J], 2016, 9(12): 967-965.
- [23] JINPING L, LINGLING L, ZHIBO W, *et al.* Rare Metal Materials & Engineering[J], 2013, 42(6): 238-240.

- [24] GUO S Q. *Ceramics International*[J], 2013, 39(5): 5733–5740.
- [25] ZOLI L, VINCI A, SILVESTRONI L, *et al.* *Materials & Design*[J], 2017, 130: 1–7.
- [26] FAHRENHOLTZ W G, WUCHINA E J, LEE W E, *et al.* *Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environments* [M]. Hernstein; John Wiley & Sons, Inc., 2014, 416–417.
- [27] SAYIR A. *Journal of Materials Science*[J], 2004, 39(19): 5995–6003.
- [28] 陈招科, 熊翔, 李国栋. *材料研究学报*[J], 2010, 24(2): 201–207.  
CHEN Z K, XIONG X, LI G D. *Chinese Journal of Materials Research* [J], 2010, 24(2): 201–207.
- [29] LI K Z, XIE J, FU Q G, *et al.* *Carbon*[J], 2013, 57(3): 161–168.
- [30] UHLMANN F, WILHELM C, SCHMIDT-WIMMER S, *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2017, 37(5): 1955–1960.
- [31] ZOU L H, WALI N, YANG J M, *et al.* *International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2011, 8(2): 329–341.
- [32] WANG D, WANG Y J, RAO J C, *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 568: 25–32.
- [33] FAILLA S, GALIZIA P, ZOLI L, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 777: 612–618.
- [34] SCITI D, MURRI A N, MEDRI V, *et al.* *Materials & Design*[J], 2015, 85: 127–134.
- [35] ZOLI L, SCITI D. *Materials & Design*[J], 2017, 113: 207–213.
- [36] YUTARO A, RYO I, KEN G, *et al.* *Ceramics International*[J], 2019, 45: 14481–14489.
- [37] TANG S F, HU C L. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2017, 33(2): 117–130.
- [38] 严春雷, 刘荣军, 曹英斌, 等. *宇航材料工艺*[J], 2012, 42(4): 7–11.  
YAN C L, LIU R J, CAO Y B, *et al.* *Aerospace Materials & Technology*[J], 2012, 42(4): 7–11.
- [39] TANG S F, DENG J Y, WANG S J, *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2007, 90(10): 3320–3322.
- [40] PI H L, FAN S W, WANG Y G. *Ceramics International*[J], 2012, 38(8): 6541–6548.
- [41] CHEN S A, ZHANG C R, ZHANG Y D, *et al.* *Composites Part B: Engineering*[J], 2014, 60: 222–226.
- [42] YAN C L, LIU R J, ZHANG C R, *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2017, 37(6): 2343–2351.
- [43] VINCI A, ZOLI L, SCITI D, *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2018, 39(4): 780–787.
- [44] YAN C L, LIU R J, ZHANG C R, *et al.* *Ceramics International*[J], 2016, 42(16): 19019–19026.
- [45] YAN C L, LIU R J, ZHANG C R, *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2017, 37(6): 2343–2351.
- [46] FENG B, LI H J, ZHANG Y L, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2014, 82: 27–35.
- [47] CHEN X W, FENG Q, ZHOU H J, *et al.* *Corrosion Science* [J], 2018, 134: 49–56.
- [48] JIN X C, FAN X L, LU C S, *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2018, 38(1): 1–28.
- [49] EAKINS E, JAYASEELAN D D, LEE W E. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2011, 42(4): 878–887.
- [50] OPEKA M M, TALMY I G, ZAYKOSKI J A. *Journal of Materials Science*[J], 2004, 39(19): 5887–5904.
- [51] VOITOVICH R F, PUGACH E A. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*[J], 1973, 12(11): 916–921.
- [52] BARGERON C B, BENSON R C. *Surface & Coatings Technology*[J], 1988, 36(12): 111–115.
- [53] CORRAL E L, WALKER L S. *Journal of the European Ceramic Society* [J], 2010, 30(11): 2357–2364.
- [54] CHEN L, WANG Y J, CUI L, *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2012, 95(11): 3374–3376.
- [55] YAN C L, LIU R J, CAO Y B, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2014, 86: 131–141.
- [56] SILVESTRONI L, SCITI D. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2011, 94(6): 1920–1930.
- [57] OPIA E, LEVINE S, LORINCZ J. *Journal of Materials Science*[J], 2004, 39(19): 5969–5977.
- [58] KAZEMZADEH D M, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. *Corrosion Science*[J], 2014, 80: 221–228.
- [59] KURIAKOSE A K, MARGRAVE J L. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 1964, 68(2): 290–295.
- [60] TRIPP W C, GRAHAM H C. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 1971, 118(7): 1195–1199.
- [61] REZAIE A, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2007, 27(6): 2495–2501.
- [62] LEVINE S R, OPIA E J, HALBIG M C, *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2002, 22(14/15): 2757–2767.
- [63] HAN J C, HU P, ZHANG X H, *et al.* *Composites Science & Technology*[J], 2008, 68(3/4): 799–806.
- [64] KUMASHIRO Y, NAGAI Y, KATO H, *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 1981, 16(10): 2930–2933.
- [65] HOFFMAN M, WILLIAMS W S. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1986, 69(8): 612–614.
- [66] WANG Z, DONG S M, ZHANG X Y, *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2008, 91(10): 3434–3436.
- [67] ZHOU H J, NI D W, HE P, *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44(5): 4777–4782.
- [68] WANG D K, DONG S M, ZHOU H J, *et al.* *Ceramics International* [J], 2016, 42(8): 10272–10278.
- [69] ZHANG L R, DONG S M, ZHOU H J, *et al.* *Ceramics International* [J], 2014, 40(8): 11795–11801.
- [70] LI Q G, DONG S M, WANG Z, *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2012, 95(4): 1216–1219.
- [71] WANG D K, DONG S M, ZHOU H J, *et al.* *Ceramics International* [J], 2016, 42(6): 6720–6727.

- [72] CHEN X W, DONG S M, KAN Y M, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2016, 36(15): 3607–3613.
- [73] CHEN X W, DONG S M, KAN Y M, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2016, 36(16): 3969–3976.
- [74] NI D W, WANG J X, DONG S M, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2018, 101(8): 3253–3258.
- [75] CHEN X W, FENG Q, GAO L, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2017, 100(10): 4816–4826.
- [76] CHEN X W, NI D W, KAN Y M, *et al.* Journal of Materiomics[J], 2018, 4(3): 266–275.
- [77] XU L, HUANG C Z, LIU H L, *et al.* Materials & Design[J], 2013, 49: 226–233.
- [78] JOHNSON W B, NAGELBERG A S, BREVAL E. Journal of the American Ceramic Society[J], 1991, 74(9): 2093–2101.
- [79] BREVAL E, JOHNSON W B. Journal of the American Ceramic Society[J], 1992, 75(8): 2139–2145.
- [80] ZHANG S M, WANG S, LI W, *et al.* Materials Letters[J], 2012, 78(7): 81–84.

(编辑 王 瑶 张雨明)