

特约专栏

国内 C/C 复合材料基体改性研究进展

付前刚, 李贺军, 沈学涛, 李克智

(西北工业大学 超高温复合材料重点实验室 碳/碳复合材料工程技术研究中心, 陕西 西安 710072)

摘要: 碳/碳(C/C)复合材料在高温含氧气氛下的氧化烧蚀问题严重制约该材料在航空航天领域的推广应用, 基体改性技术是提高该材料高温抗氧化抗烧蚀能力的有效手段。介绍了目前发展的化学气相渗透、先驱体转化、反应熔体浸渗、化学气相反应等基体改性技术的主要方法, 综述了 SiC, ZrC, TaC, HfC, ZrB₂, WC, Cu 等抗氧化和抗烧蚀组元改性 C/C 复合材料的研究现状。指出难熔金属碳化物和硼化物, 如 HfC, ZrC, TaC, HfB₂, ZrB₂ 等, 具有熔点高、高温性能稳定、抗烧蚀性能优良等特点, 是提高 C/C 复合材料高温抗氧化抗烧蚀的理想基体改性材料, 并提出了 C/C 复合材料基体改性研究中存在的问题和今后潜在的发展方向。

关键词: 碳/碳复合材料; 基体改性; 烧蚀

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)11-0006-07

Domestic Research Process of Matrix Modification for Carbon/Carbon Composites

FU Qiangang, LI Hejun, SHEN Xuetao, LI Kezhi

(C/C Composites Research Center, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Oxidation and ablation of carbon/carbon (C/C) composites in oxidation-containing environments limits their applications as the high-temperature structural materials in aeronautics and aerospace fields. Matrix modification is an effective method for protecting C/C composites against oxidation and ablation at high temperature. The methods for matrix modification, including chemical vapor infiltration, precursor infiltration pyrolysis, reactive melt infiltration and chemical vapor reaction, were introduced. The research status of several modification materials, including SiC, ZrC, TaC, HfC, ZrB₂, WC and Cu, were reviewed. Refractory carbides or borides, such as HfC, ZrC, TaC, HfB₂ and ZrB₂, characterized by high melting point, excellent stability and ablation resistance at high temperature, are the perfect candidates for modifying C/C composites. The present problems and the potential development direction on the investigation of matrix modification for C/C composites were also proposed.

Key words: carbon/carbon composites; matrix modification; ablation

1 前言

C/C 复合材料具有低比重、高比强、高比模、低热膨胀系数、耐热冲击、耐烧蚀、耐含固体微粒燃气的冲刷等一系列优异性能, 尤其是 C/C 复合材料强度随温度的升高不降反升的独特性能, 使其作为高性能发动机热端部件和使用于高超声速飞行器热防护系统具有其它材料难以比拟的优势^[1]。然而, C/C 复合材料存在一个致命的弱点, 即在高温氧化性气氛下极易氧化。研究发现, 该材料在氧化性气氛下 450 °C 以上就开始氧化, 并且氧化速率随着温度的升高迅速增加^[2], 若无抗氧化措

施, 在高温氧化环境中应用将会引起灾难性后果。

随着我国航空航天领域发展对超高温材料性能要求的不断提升, 解决 C/C 复合材料的抗氧化问题显得尤为重要。目前, 所采取的防止 C/C 复合材料氧化的方法主要包括涂层技术和基体改性技术。涂层技术尽管能够隔离含氧气氛和 C/C 复合材料, 从理论上可以起到很好的防护效果, 但涂层与 C/C 复合材料之间物理化学不相容的问题一直未能得到彻底解决, 尤其对于高性能发动机热端部件和空天飞行器热防护系统服役过程中的超高温、强冲刷、高频振动、高低温瞬时热震等极端苛刻环境, 涂层易发生开裂、剥落、烧蚀等失效。基体改性技术是以材料本身抑制氧化反应为前提, 即在 C/C 复合材料制备过程中就对碳纤维和基体碳进行改性处理, 使材料本身具有较强的抗氧化能力, 近年来引起研究人员的广泛关注。

收稿日期: 2011-09-24

基金项目: 国家自然科学基金(50832004, 51072166)

通信作者: 付前刚, 男, 1979 年生, 博士, 教授

本文综述了近年来国内在 C/C 复合材料基体改性领域的研究情况, 同时对未来研究重点进行了展望。

2 C/C 复合材料基体改性研究进展

2.1 SiC 改性 C/C 复合材料

SiC 改性 C/C 复合材料(C/C-SiC)综合了碳纤维优越的力学性能和陶瓷基体良好的热/化学稳定性, 除具有 C/C 复合材料低密度、高比强度/比模量、低热膨胀系数以及优异的高温力学性能外, 而且克服了 C/C 复合材料在空气中超过 500 °C 会迅速氧化的缺点, 是一种将热防护、结构承载和防氧化相结合的新型功能一体化复合材料。在 C/C-SiC 复合材料的制备过程中, 一般情况下先沉积出低密度 C/C 坯件, 然后再通过其它的方法制备出 SiC, 所以相对于较成熟的 C/C 工艺, SiC 的制备是 C/C-SiC 复合材料的关键工艺。SiC 材料的制备工艺主要有化学气相渗透法、先驱体转化法和反应熔体浸渗法等。

化学气相渗透法(CVI) 化学气相渗透法(CVI)是在化学气相沉积(CVD)技术上发展起来的一种方法, 它是以碳纤维编制体为增强相, 以甲烷(CH_4)或丙烯(C_3H_6)等为碳源得到碳基体, 以四氯化硅(SiCl_4)或三氯甲基硅烷(MTS)为 SiC 的气源得到 SiC 基体, 采用 C-SiC 共沉积或者 C-SiC 分步沉积的方式得到 C/C-SiC 复合材料。CVI 法具有制备材料组织均匀, 对纤维的损伤小, 并可以进行复杂异形件的净尺寸制备等优点, 但此方法对设备的要求较高, 而且制备周期长, 生产成本低, 容易在制备过程中形成表面“结壳”现象, 影响进一步的致密化。中科院金属研究所的邓景屹和刘文川等^[3-4]采用 CVI 共沉积工艺制备出 C/C-SiC 复合材料, 通过调节先驱体气体的比例使材料的成分呈梯度变化, 从而在一定程度上实现了材料的微观结构设计。西北工业大学的孟志新^[5]等采用 CVI 共沉积工艺制备了 C 和 SiC 的交替层叠的双基体组织, 发现 C/C-SiC 双元基复合材料的拉伸强度、断裂应变、断裂韧性和断裂功与未改性材料相比均有所提高。

先驱体转化法 先驱体转化法又称聚合物浸渍裂解法(PIP), 是利用有机高分子材料的流动性、成型性以及结构可设计性等特点, 使高分子材料在高温下裂解转化成无机陶瓷材料的一种方法。PIP 法制备材料结构可设计性好, 可成形形状复杂的异形件, 并可获得成分均匀、纯度高的陶瓷基体。但 PIP 法受先驱体转化率的影响较大, 一般要进行多次浸渍-裂解循环工艺, 故成本高, 而且制备基体不致密, 收缩率大。目前国内外大部分的研究集中在对 SiC 先驱体聚碳硅烷(PCS)进行改

性或者添加活性填料来提高 PCS 的陶瓷转化率, 以及探索合理的裂解工艺来提高基体的致密性和缩短工艺周期。周长江等人^[6-8]研究了活性填料 Ti 粉、Cr 粉和 TiH_2 粉对 PCS 裂解的影响。国防科技大学的谢征芳^[9]对活性填料 Mo, Ta, Zr, B, Si, Al, W, Cr, Ti, TiH_2 , CrSi_2 , TiB_2 对 PCS 裂解陶瓷的陶瓷产率、收缩率、力学性能等的影响进行了综合研究, 认为 Al 是一种好的活性填料。陈曼华^[10]研究了不同交联剂对 PCS 交联工艺的影响, 认为二乙烯基苯(DVB)是目前为止最合适的交联剂, 并系统深入研究了 PCS/DVB 体系的 PIP 工艺。西北工业大学杜红娜^[11]研究了裂解温度对 C/C-SiC 复合材料力学性能的影响。航天 43 所张智等人^[12]研究了先驱体转化过程中的升温速率对材料力学和抗氧化性能的影响。上海大学的吴市等人^[13]利用 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 焰测试了 PIP 法制备的 C/C-SiC 复合材料的烧蚀性能, 结果表明 SiC 的引入明显提高了 C/C 复合材料的抗氧化烧蚀性能。

反应熔体浸渗法(RMI) 20 世纪 80 年代, 德国材料科学家 Firzer^[14]首先用液态 Si 浸渗 C/C 多孔材料制备出了 C/C-SiC 复合材料, 称为反应熔体浸渗法(Reactive Melt Infiltration, RMI)或熔融渗硅法(Molten/Liquid Silicon Infiltration, MSI/LSI)。德国航空中心进一步发展了该工艺, 并制备出了刹车盘产品。

RMI 工艺具有周期短、成本低以及可净尺寸成形的特点, 是一种具有市场竞争力的工业化生成技术。其核心就是利用熔融的 Si 浸渗到 C/C 多孔体中, 使 Si 和 C 发生化学反应生成 SiC。但不可避免的造成碳纤维的损伤, 降低碳纤维的增韧作用, 导致材料的力学性能降低, 韧性变差。中南大学的王林山^[15]研究了渗硅温度、不同基体碳、高温热处理对 C/C 多孔体微观组织的影响, 并研究了材料的力学性能。冉丽萍等人^[16]研究了不同 C/C 坯体和基体碳的类型对 C/C-SiC 复合材料组织、结构的影响。西北工业大学的黄沛宇等人^[17]研究了渗硅时间对 C/C-SiC 显微结构和力学性能的影响, 结果表明, 随着浸渗时间延长, 材料的体积密度和 SiC 含量随之增加, 但抗弯强度随之降低。

化学气相反应法(CVR) 把 C/C 多孔体置于氩气保护的 Si 蒸气中, 使 Si 和 C 反应生成 SiC, 称之为化学气相反应法(CVR)。李瑞珍等^[18-19]研究了在不同反应温度条件下, 不同增强体结构和不同密度 C/C 多孔体采用 CVR 法制备的 C/C-SiC 复合材料的微观结构, 静态抗氧化测试表明, C/C-SiC 复合材料比 C/C 复合材料显示出更优异的抗氧化性能。

其它工艺 “CVI + PIP”混合工艺充分利用了 CVI

气相反应和 PIP 液相反应前期致密化速率快的特点, 制备周期比单一 CVI 法或 PIP 法缩短 50%, 是一种高效快速制备连续碳纤维增强 C-SiC 复合材料的方法。航天 43 所的余惠琴等人^[20]采用该工艺制备的 C/C-SiC 复合材料在 1 500 °C 以内具有优良的抗氧化能力, 同时还研究了 B, Cr 对“CVI + PIP”工艺制备 C/C-SiC 性能的影响^[21], 认为 B 不仅可以提高材料的弯曲强度, 而且可以改善材料在 500 ~ 1 000 °C 范围的抗氧化性能, 其抗烧蚀性能也明显提高。中科院金属研究所的汤素芳等人^[22]开发了一种粉末渗透技术把 SiC 粉渗入到碳纤维预制体中, 然后经过等温 CVI 工艺进行热解碳致密化得到 C/C-SiC 复合材料, 添加 SiC 后材料的力学和抗烧蚀性能得到了大幅度提高, C/C-SiC 与 C/C 复合材料相比, 其线烧蚀率和质量烧蚀率分别降低了 15.2% 和 51.7%。笔者所在课题组采用超声振荡法将 SiC 微粉添加到针刺整体毡中, 借助热梯度 CVI 快速致密化工艺制备了 C/C-SiC 复合材料(图 1)^[23], 氧乙炔烧蚀结果表明, C/C-SiC 复合材料的线、质量烧蚀率分别为 C/C 复合材料的 47.1% 和 70.6%, 即 SiC 的引入提高了 C/C 复合材料的抗烧蚀性能。

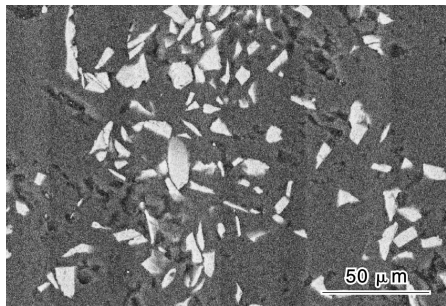


图 1 SiC 改性 C/C 复合材料 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of the C/C composites modified by SiC

2.2 ZrC 改性 C/C 复合材料

ZrC 属于典型的难熔金属碳化物, 具有熔点高、高温性能稳定、抗烧蚀性能优良等特点, 被认为是提高 C/C 复合材料高温抗烧蚀性能的理想改性材料。

航天 43 所崔红等人^[24]采用超声振荡法使研磨好的金属氧化物粉末均匀分布于树脂中, 浸渍于碳毡中, 然后经固化、碳化、烧结等工艺制备了 ZrC 改性 C/C 复合材料, 并以大功率电弧加热器测试其驻点烧蚀性能, 结果表明, 含 5% ZrC (质量分数) 的 C/C 复合材料的烧蚀率比未改性 C/C 复合材料有明显的降低。中科院山西煤化所的高晓晴等人^[25]通过混合短切碳纤维、中间相沥青和金属 Zr 粉, 采用传统的模压、碳化、致密化和石墨化工艺制备了含锆 C/C 复合材料, 并研究了 Zr 添加对 C/C 复合材料微观结构、热传导性能和力学性能

的影响。李秀涛、史景利等人^[26-27]分别以 $ZrCl_4$, $TaCl_5$ 为 Zr 源和 Ta 源, 以煤沥青为碳源通过化学反应合成了含锆和含钽沥青, 王俊山等人^[28]以这种含锆沥青为前驱体, 采用热压、浸渍和石墨化工艺制备了含锆 C/C 复合材料, 改善了 C/C 复合材料的抗烧蚀性能。笔者所在课题组发明了一种难熔金属盐溶液浸渍法^[29]原位合成了 ZrC 改性 C/C 复合材料, 主要是采用氧氯化锆 ($ZrOCl_2$) 溶液浸渍碳纤维预制体, 然后对含锆预制体进行致密化处理, 高温石墨化得到 ZrC 改性的 C/C 复合材料, 采用该方法制备的 C/C-ZrC 复合材料密度达到 1.80 g/cm^3 ^[30-32], 氧乙炔烧蚀结果表明, C/C-ZrC 复合材料的烧蚀率比同密度未改性 C/C 降低了 80% (图 2)^[31]。并基于最小自由能原理的 NASA-CEA^[33] 程序计

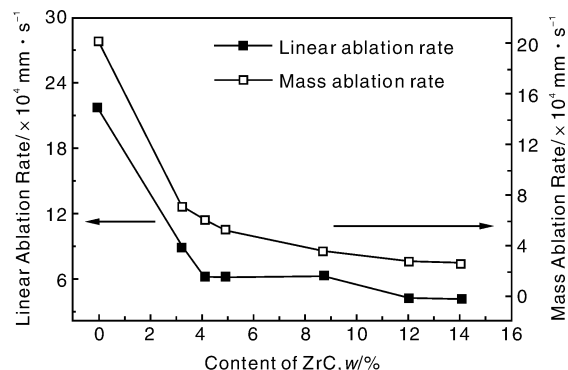


图 2 不同 ZrC 含量改性 C/C 复合材料的质量烧蚀率及线烧蚀率

Fig. 2 Mass and linear ablation rates of the C/C-ZrC-SiC composites with different ZrC content

算获得了氧乙炔火焰的气体组分, 研究了 C/C-ZrC 复合材料的烧蚀机理, 认为 C/C-ZrC 复合材料的烧蚀率由热化学反应烧蚀所决定, 而且烧蚀产物 ZrO_2 的蒸发吸收了氧乙炔焰的热量, 降低了火焰对试样表面的热冲击。西北工业大学王一光等人^[34]采用反应熔体浸渗法把低密度 C/C 复合材料浸渍于锆溶液中制备了 C/C-ZrC 复合材料。中科院过程工程研究所武海棠等人^[35]以聚合有机锆和 PCS 为原料, 采用 PIP 工艺制备了 C/C-ZrC-SiC 复合材料(图 3), 复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率随着 ZrC 含量的增加先减小后增大, 当 ZrC 含量为 17.45% (体积分数) 时, C/C-ZrC-SiC 复合材料在表面温度为 2 200 °C, 等离子焰烧蚀 300 s 后质量烧蚀率仅为 1.77 mg/s, 线烧蚀率为 0.55 $\mu\text{m/s}$ 。北京化工大学的石岳^[36]以氧氯化锆为锆源, 正丙醇为溶剂, 乙酰丙酮为配位剂, 加入无水乙醇合成了含锆液相溶液, 并以此溶液浸渍低密度 C/C 复合材料, 再进行高温处理后得到 C/C-ZrC 复合材料。此外, 北京化工大学石岳还以氧氯化锆为锆源合成苯甲酸氧锆, 采用此苯甲酸氧锆、醋酸

锆以及沥青制备出 2 种含锆沥青, 用此沥青浸渍低密度 C/C 复合材料进行热处理, 制备出 C/C-ZrC 复合材料,

结果表明, ZrC 改性后 C/C 复合材料的抗烧蚀性能明显提高。

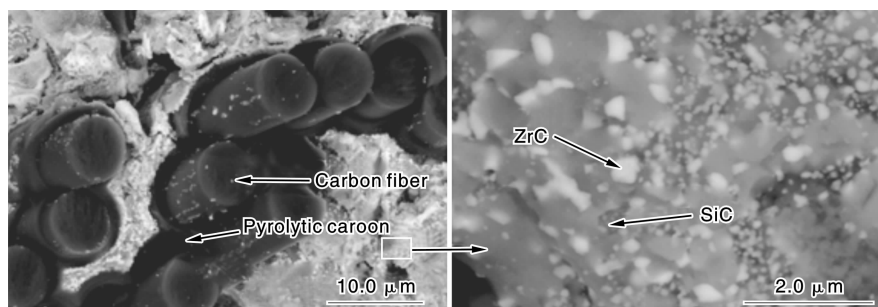


图 3 C/C-ZrC-SiC 复合材料 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the fracture surface of C/C-ZrC-SiC composites

2.3 TaC 改性 C/C 复合材料

TaC 具有优异的物理和化学性能, 如高硬度、高熔点(3 880 °C)、热力学稳定性好、导热性能好等, 是一种理想的抗烧蚀材料。

中南大学的李江鸿^[37]和闫志巧^[38]以及西北工业大学的相华^[39-40]和王毅^[41]等人利用含钽呋喃树脂液相先驱体浸渍法制备了 C/C-TaC 复合材料。熊翔等人^[42-45]采用 TaCl₅-H₂-C₃H₆-Ar 体系以及 MTS-H₂-Ar 体系利用 CVD 技术在碳纤维表面沉积 TaC 以及 SiC-TaC 混合涂层, 然后进行 CVI 工艺处理以及树脂浸渍碳化得到 TaC 和 SiC-TaC 中间层改性的 C/C 复合材料, 其抗烧蚀性能得到了大幅度的提高。另外赵磊^[46]把 TaC 粉末添加到碳纤维预制体中, 然后通过 CVI、树脂浸渍-碳化、石墨化工艺制备了 TaC 改性的 C/C 复合材料。航天一院 703 所的王俊山等人^[47-50]利用难熔金属丝与碳纤维混编、含难熔金属化合物酚醛树脂浸渍、并结合常用的沥青浸渍碳化工艺制备了含 WC, TaC, ZrC 和 HfC 的 C/C 复合材料, 研究结果表明, 若掺杂的难熔金属碳化物种类、加入量、工艺条件等控制不当, 将会影响 C/C 复合材料的烧蚀性能。

2.4 HfC 改性 C/C 复合材料

HfC 熔点高达 3 880 °C, 是目前已知化合物中熔点最高的材料, 且具有优异的高温稳定性和抗烧蚀性能, 作为 C/C 复合材料基体改性抗烧蚀组元使用具有应用潜力。

本课题组以八水氧氯化锆为锆源, 采用金属盐溶液浸渍法把锆加入到碳纤维预制体中, 然后经过热梯度 CVI 工艺致密化, 高温石墨化制备了 C/C-HfC 复合材料, 研究了材料在氧乙炔烧蚀条件下^[51-52]的烧蚀性能以及在固体火箭发动机烧蚀环境下的烧蚀性能^[53]和热化学烧蚀机理^[54]。实验结果表明, HfC 的引入提高了

材料的抗烧蚀性能, 当 HfC 含量为 6.5% (质量分数) 时, 试样的线烧蚀速率最低, 氧乙炔烧蚀 20 s 后的线烧蚀率仅为 0.010 4 mm/s, 与未改性 C/C 相比降低了 57% (图 4)^[51]。计算结果表明, 在固体火箭发动机烧蚀条件下, 燃气中的 H₂O, CO₂ 和 OH 是 C 和 HfC 的主要氧化组分, 使材料发生热化学烧蚀, 造成纤维呈针状, 基体呈壳状。

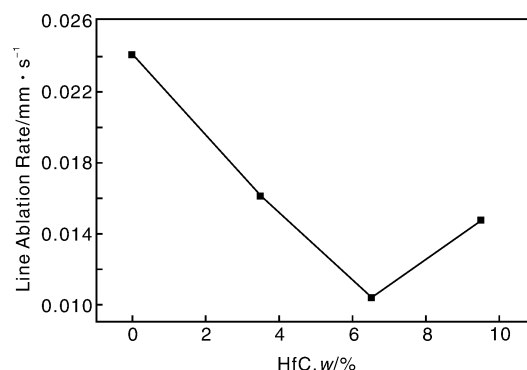


图 4 不同 HfC 含量改性 C/C 复合材料氧乙炔烧蚀 20 秒后的线烧蚀率

Fig. 4 Linear ablation rate of the C/C composites modified with different-content HfC after oxyacetylene ablation for 20 s

2.5 ZrB₂/WC/Cu 改性 C/C 复合材料

中科院金属研究所的汤素芳等人^[55]采用粉末渗透技术和等温 CVI 法相结合的工艺, 制备了含 SiC, TaC 和 HfC 的 ZrB₂ 超高温陶瓷改性 C/C 复合材料。笔者所在课题组分别以 ZrOCl₂·8H₂O, H₃BO₃ 和呋喃树脂为锆源、硼源和碳源并溶解到无水乙醇中, 采用此溶液超声浸渍碳毡后进行热处理得到含 ZrB₂ 的碳毡, 然后进行热梯度 CVI 致密化和高温石墨化得到 ZrB₂ 改性的 C/C 复合材料^[56], 氧乙炔烧蚀结果表明, ZrB₂ 引入后 C/

C 复合材料的烧蚀性能被降低了 60% 以上。国防科技大学的杨国威^[57]分别用 ZrC、TaC 和 ZrB₂ 微粉混合呋喃树脂和丙酮制成料浆, 涂刷碳布, 然后经叠层、穿刺、模压和热处理工艺制备出 C/C-ZrB₂ (TaC, ZrC) 复合材料预成型体, 再经多次先驱体浸渍-裂解过程实现预成形体的致密化, 从而制备出 C/C-ZrB₂ (TaC, ZrC) 复合材料。

中南大学的尹健等人采用在碳纤维预制体中添加 WC 粉^[58]和在预制体中编入 W 丝^[59]后, 进行 CVI 工艺处理和树脂浸渍、碳化和高温处理工艺制备了 WC 改性的 C/C 复合材料, 并用电弧驻点烧蚀测试了其烧蚀性能, 改性后材料的烧蚀性能降低。

中南大学的冉丽萍等^[60-61]采用真空熔渗技术将 Cu 熔融渗入密度为 1.5 ~ 1.6 g/cm³ 的 C/C 复合材料坯件中, 制成了 C/C-Cu 复合材料, 研究了氧乙炔烧蚀条件下烧蚀时间对材料烧蚀性能的影响, 结果表明, 质量烧蚀率随烧蚀时间的增加呈倍数增加, 而线烧蚀率增加较平稳, 但 C/C-Cu 复合材料的烧蚀率低于 C/C 复合材料。

3 结 语

世界国防科技的发展对抗氧化抗烧蚀 C/C 复合材料提出了苛刻要求, 高性能航空发动机热端部件需要全温域长寿命抗氧化、抗冲刷、抗疲劳振动; 高超声速飞行器热防护系统在服役过程中要承受严重的烧蚀、高质流强冲刷和大梯度热冲击。要在如此严酷的环境下正常使用, 就必须解决 C/C 复合材料的高温氧化烧蚀问题。目前开发的诸多涂层技术, 如多相镶嵌陶瓷、晶须增韧陶瓷、梯度复合涂层等, 均具有 1 500 ~ 1 600 °C 静态空气中长期氧化的能力, 部分涂层还具有优异的抗冲刷性能, 但距离实际应用尚存在较大差距。笔者认为, 单独依靠涂层技术难以实现 C/C 复合材料在超高温服役环境下的长寿命抗氧化抗烧蚀, 但通过超高温陶瓷基体改性与涂层组合技术则可以实现 C/C 复合材料的长时间抗氧化抗烧蚀。在基体改性方面, 难熔金属碳化物和硼化物, 如 HfC, ZrC, TaC, HfB₂, ZrB₂ 等, 因具有熔点高、高温性能稳定、抗烧蚀性能优良等特点被认为是提高 C/C 复合材料高温抗氧化抗烧蚀能力的理想基体改性材料。下一步的研究重点在于以下几个方面。

(1) 开发新型基体改性方法。现有改性技术存在循环周期长、工艺成本高、材料内部存在孔隙和微裂纹、部分液态先驱体具有毒性等问题, 需要开发新型改性技术, 提高复合材料制备效率, 降低制造成本, 提高材料致密度。

(2) 突破超高温抗烧蚀陶瓷颗粒易团聚、在碳基体中分散不均匀等难题。该问题有望通过基体碳与超高温陶瓷颗粒同步引入技术或采用原位合成反应技术来解决。

(3) 抗烧蚀组元的配方优化设计。该方面需重点研究抗烧蚀组元含量对材料热物理、力学、抗氧化和抗烧蚀性能的影响, 通过协同设计与工艺优化, 获得最佳综合性能, 同时要考虑某些组元在服役过程中有一定的自愈合性。

(4) 基体改性 C/C 复合材料的服役性能。重点考察模拟服役环境下 C/C 复合材料的热物理性能、高温力学性能、高温疲劳性能、氧化烧蚀性能等。

(5) 针对零件的基体改性研究。目前所报道的基体改性研究结果多数为针对小块试样的基体改性, 将这些基体改性技术应用于大型复杂零件时, 尚需研究其制备工艺稳定性、抗烧蚀组元分散均匀性、零件的综合性能协调性等问题。

参考文献 References

- [1] Li Hejun (李贺军). 炭/炭复合材料[J]. *New Carbon Materials* (新型炭材料), 2001, 16(2): 7-8.
- [2] Huang Jianfeng (黄剑锋), Li Hejun (李贺军), Xiong Xinbai (熊信柏), et al. 炭/炭复合材料高温抗氧化涂层的研究进展[J]. *New Carbon materials* (新型炭材料), 2005, 20(4): 373-379.
- [3] Liu W C, Wen Y L, Deng J Y. Carbon-Fiber-Reinforced C-SiC Vinary Matrix Composites [J]. *Carbon*, 1995, 33 (4): 441-447.
- [4] Liu Wenchuan (刘文川), Deng Jingyi (邓景屹), Du Haifeng (杜海峰), et al. C/C, C/C-SiC 梯度基、纳米基、双元基复合材料微观结构特征[J]. *Science in China Series B* (中国科学 B 辑), 1998, 28(5): 471-476.
- [5] Meng Zhixin (孟志新), Cheng Laifei (成来飞), Zhang Litong (张立同), et al. 化学气相浸渗 2D Cf/(SiC-C) 复合材料的微观结构与强韧性[J]. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报), 2009, 24(5): 939-942.
- [6] Zhou Changjiang (周长江), Wei Hong (魏 红), Chen Zhao-hui (陈朝晖). 钛粉在裂解聚碳硅烷制备陶瓷材料中的应用[J]. *Aerospace Materials & Technology* (宇航材料工艺), 2001 (1): 15-18.
- [7] Zhou Changjiang (周长江), Wei Hong (魏 红), Zhao Weiquan (赵卫权), et al. 铬粉在裂解聚碳硅烷制备陶瓷材料中的应用[J]. *High Technology Letters* (高技术通讯), 2001 (4): 91-93.
- [8] Zhou Changjiang (周长江), Wei Hong (魏 红), Chen Zhao-hui (陈朝晖). TiH₂ 在裂解聚碳硅烷制备复合材料中的应用[J]. *Materials Science and Technology* (材料科学与工艺), 2000, 8(3): 62-65.

- [9] Xie Zhengfang(谢征芳). *The Application of Active Fillers in the Preparation of Ceramic Matrix Composites and Components by Polymer Pyrolysis*(活性填料在先驱体转化陶瓷基复合材料及构件中的应用)[D]. Changsha: National University, 2001.
- [10] Chen Manhua(陈曼华). *Cross-Linking Mechanism of Precursor during Preparation of Ceramic Matrix Composites by Precursor Infiltration Pyrolysis*(PIP 工艺制备陶瓷基复合材料中先驱体的交联固化研究)[D]. Changsha: National University, 2005.
- [11] Du Hongna(杜红娜). *Research of C/C-SiC Composites Used Precursor Infiltration Pyrolysis*(先驱体转化法制备 C/C-SiC 复合材料的研究). Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2006.
- [12] Zhang Zhi(张智), Hao Zhibiao(郝志彪), Run Liansheng(闰联生). 裂解升温速率对 C/C-SiC 复合材料性能的影响研究[J]. *Carbon Techniques*(炭素技术), 2008, 27(4): 35-38.
- [13] Wu Shi(吴市), Chen Lai(陈来), Qian Lin(钱林), et al. 先驱体浸渗裂解法制备 C/C-SiC 复合材料的烧蚀性能[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报), 2008, 36(7): 973-977.
- [14] Hillig W B. Making Ceramic Composites by Melt Infiltration[J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1994, 73(4): 56-62.
- [15] Wang Linshan(王林山). *Research of C/C-SiC Composites Used Reactive Melt Infiltration and Its Properties*(RMI 法制备 C/C-SiC 复合材料及其性能的研究)[D]. Changsha: Central South University, 2003.
- [16] Ran Liping(冉丽萍), Yi Maozhong(易茂忠), Chen Bin(陈斌). C/C 坯体对 RMI C/C-SiC 复合材料组织的影响[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*(中国有色金属学报), 2005, 15(8): 1208-1213.
- [17] Huang Peiyu(黄沛宇), Xu Yongdong(徐永东), Fan Shangwu(范尚武), et al. 浸渗时间对 C/C-SiC 复合材料显微结构和力学性能的影响[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*(固体火箭技术), 2009, 32(1): 103-108.
- [18] Li Ruizhen(李瑞珍), Ma Cheng(马拯), Li Hejun(李贺军), et al. 化学气相反应在 C/C 复合材料抗氧化处理中的应用[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*(固体火箭技术), 2004, 27(3): 220-223.
- [19] Li Ruizhen(李瑞珍), Hao Zhibiao(郝志彪), Li Hejun(李贺军), et al. CVR 法抗氧化处理对炭/炭复合材料氧化行为的影响[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报), 2005, 22(5): 125-129.
- [20] Yu Huiqin(余惠琴), Chen Changle(陈长乐), Zou Wu(邹武), et al. C/C-SiC 复合材料的制备与性能[J]. *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺), 2001(2): 28-32.
- [21] Yu Huiqin(余惠琴), Chen Changle(陈长乐), Zou Wu(邹武), et al. 活性添加剂 B、Cr 对 C/C-SiC 复合材料性能的影响[J]. *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺), 2002(4): 36-40.
- [22] 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(14): 2877-2882.
- [23] Wei Lianfeng(魏连锋), Li Kezhi(李克智), Wu Heng(吴恒), et al. SiC 改性 C/C 复合材料的制备及其烧蚀性能[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报), 2011, 39(2): 251-255.
- [24] Cui Hong(崔红), Su Junming(苏君明), Li Ruizhen(李瑞珍), et al. 添加难熔金属碳化物提高 C/C 复合材料抗烧蚀性能的研究[J]. *Journal of Northwest Polytechnical University*(西北工业大学学报), 2000, 18(4): 669-673.
- [25] Gao X Q, Liu L, Guo Q G, et al. The Effect of Zirconium Addition on the Microstructure and Properties of Chopped Carbon Fiber/Carbon Composites[J]. *Composite Science Technology*, 2007; 67(3-4): 525-529.
- [26] Shi Jingli(史景利), Liu Lang(刘朗), Zhang Dongqing(张东卿), et al. 含锆沥青制备工艺条件和性能的研究[J]. *New Carbon Materials*(新型炭材料), 2003, 18(4): 286-290.
- [27] Li Xiutao(李秀涛), Shi Jingli(史景利), Guo Quanguai(郭全贵), et al. 含钽炭基复合材料前驱体的制备及表征[J]. *New Carbon Materials*(新型炭材料), 2007, 22(2): 115-120.
- [28] Wang Junshan(王俊山), Xu Zhenhui(许正辉), Shi Jingli(史景利), et al. 精细分散含锆碳基复合材料及其烧蚀表面形貌[J]. *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺), 2007(1): 23-27.
- [29] Chen Qiang(陈强). *Research of SiC Modified C/C Composites Preparation by In-Situ Synthesis and Ablation Properties*(原位合成 ZrC 改性碳/碳复合材料的制备及烧蚀性能研究)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2006.
- [30] Shen X T, Li K Z, Li H J, et al. Microstructure and Ablation Properties of Zirconium Carbide Doped Carbon/Carbon Composites[J]. *Carbon*, 2010, 48(2): 344-351.
- [31] Shen X T, Li K Z, Li H J, et al. The Effect of Zirconium Carbide on Ablation of Carbon/Carbon Composites under an Oxyacetylene Flame[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(1): 105-112.
- [32] Shen Xuetao(沈学涛), Li Kezhi(李克智), Li Hejun(李贺军), et al. 烧蚀产物 ZrO_2 对 ZrC 改性 C/C 复合材料烧蚀的影响[J]. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报), 2009, 24(5): 943-947.
- [33] Gordon S, McBride B J. Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications I: Analysis[D]. NASA Reference Publication; NASA Lewis Research Center, 1994: 25-32.
- [34] Wang Y G, Zhu X J, Zhang L T, et al. Reaction Kinetics and Ablation Properties of C/C-ZrC Composites Fabricated by Reactive Melt Infiltration[J]. *Ceramic International*, 2011, 37(4): 1277-1283.
- [35] Wu Haitang(武海棠), Wei Xi(魏玺), Yu Shouquan(于守全), et al. 整体抗氧化 C/C-ZrC-SiC 复合材料的超高温烧蚀性能研究[J]. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报), 2011, 26(8): 852-856.

- [36] Shi Yue(石岳). 钼掺杂 C/C 复合材料的制备及微观结构研究[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2010.
- [37] Li Jianghong(李江鸿), Zhang Hongbo(张洪波), Xiong Xiang(熊翔), *et al.* 含钼树脂先驱体转变生成 TaC 的过程研究[J]. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报), 2007, 22(5): 973–978.
- [38] Yan Zhiqiao(闫志巧), Xiong Xiang(熊翔), Xiao Peng(肖鹏), *et al.* 液相浸渍 C/C 复合材料反应生成 TaC 的形貌及其形成机制[J]. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报), 2005, 20(5): 195–200.
- [39] Xiang Hua(相华), Xu Yongdong(徐永东), Zhang Litong(张立同), *et al.* 液相先驱体转化法制备 TaC 抗烧蚀材料[J]. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报), 2006, 21(4): 893–898.
- [40] Xiang H, Xu Y D, Zhang L T, *et al.* Synthesis and Microstructure of Tantalum Carbide and Carbon Composite by Liquid Precursor Route[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55(4): 339–342.
- [41] Wang Yi(王毅), Xu Yongdong(徐永东), Zhang Litong(张立同), *et al.* 液相先驱体制备 C/C-TaC 复合材料[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*(固体火箭技术), 2007, 30(6): 541–543.
- [42] Chen Z K, Xiong X, Huang B Y, *et al.* Phase Composition and Morphology of TaC Coating on Carbon Fibers by Chemical Vapor Infiltration[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(23): 8248–8254.
- [43] Li G D, Xiong X, Huang B Y, *et al.* Structural Characteristics and Formation Mechanisms of Crack-Free Multilayer TaC/SiC Coatings on Carbon-Carbon Composites[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2008, 18(2): 255–261.
- [44] Xiong Xiang(熊翔), Zhang Hongbo(张洪波), Xiao Peng(肖鹏), *et al.* C/C-TaC 复合材料制备技术研究[J]. *Spacecraft Environment Engineering*(航天器环境工程), 2010, 27(1): 45–49.
- [45] Wang Yalei(王雅雷). TaC、SiC/TaC Modified C/C Composites Preparation by Chemical Vapor Infiltration and Its Mechanical Properties(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)[D]. Changsha: Central South University, 2008.
- [46] Zhao Lei(赵磊). Research on Preparation and Properties of C/C Composites with Tantalum Carbide(添加碳化钽炭/炭复合材料的制备及其性能研究)[D]. Changsha: Central South University, 2007.
- [47] Wang Junshan(王俊山), Li Zhongping(李仲平), Xu Zhenghui(许正辉), *et al.* 难熔金属及其化合物与 C/C 复合材料相互作用研究[J]. *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺), 2006(2): 50–55.
- [48] Wang Junshan(王俊山), Dang Jiali(党嘉立), Liu Lang(刘朗). 混杂难熔金属 C/C 复合材料中金属与碳反应初步研究[J]. *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺), 2001(6): 34–39.
- [49] Wang Junshan(王俊山), Li Zhongping(李仲平), Ao Ming(敖明), *et al.* 掺杂难熔金属碳化物对炭/炭复合材料烧蚀微观结构的影响[J]. *New Carbon Materials*(新型炭材料), 2005, 20(2): 97–102.
- [50] Wang Junshan(王俊山), Li Zhongping(李仲平), Ao Ming(敖明), *et al.* 掺杂难熔金属碳化物对炭/炭复合材料烧蚀机理的影响[J]. *New Carbon Materials*(新型炭材料), 2006, 21(1): 9–13.
- [51] Li Cuiyan(李翠艳), Li Kezhi(李克智), Quyang Haibo(欧阳海波), *et al.* HfC 改性炭/炭复合材料的烧蚀性能[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), 2006, 35(Suppl 2): 365–368.
- [52] Li S P, Li K Z, Li H J, *et al.* Effect of HfC on the Ablative and Mechanical Properties of C/C Composites[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 517(1–2): 61–67.
- [53] Li Shuping(李淑萍), Li Kezhi(李克智), Guo Lingjun(郭领军), *et al.* HfC 改性 C/C 复合材料整体喉衬的烧蚀性能研究[J]. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报), 2008, 23(6): 1155–1158.
- [54] Shen Xuetao(沈学涛), Li Kezhi(李克智), Li Hejun(李贺军), *et al.* 碳化钨改性炭/炭复合材料喉衬的热化学烧蚀[J]. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报), 2011, 26(4): 427–432.
- [55] 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.
- [56] Sun H H, Li H J, Shen X T, *et al.* Microstructure and Ablation Behavior of C/C Composites Doped with ZrB₂[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, 26(6): 669–672.
- [57] Yang Guowei(杨国威). Preparation and Properties of C/C-ZrB₂ (ZrC、TaC) Ultra-High Temperature Ceramic Matrix Composites (C/C-ZrB₂(ZrC、TaC)超高温陶瓷基复合材料制备工艺及性能研究)[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2008.
- [58] Yin Jian(尹健), Zhang Hongbo(张洪波), Zuo Jinli(左劲旅). 预制品中添加碳化钨的 C/C 复合材料结构与烧蚀性能[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*(固体火箭技术), 2011, 34(3): 360–363.
- [59] Yi J, Zhang H B, Xiong X, *et al.* Ablation Properties of Carbon/Carbon Composites with Tungsten Carbide[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(9): 5036–5040.
- [60] Ran L P, Peng K, Yi M Z, *et al.* Ablation Property of a C/C – Cu Composite Prepared by Pressureless Infiltration[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(13): 2076–2078.
- [61] Ran Liping(冉丽萍), Li Wenjun(李文军), Yang Lin(杨琳). C/C-Cu 复合材料的烧蚀性能及烧蚀机理[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*(中国有色金属学报), 2010, 20(3): 510–515.