

特约专栏

掺杂改性 C/C 复合材料研究进展

崔红, 闫联生, 刘勇琼, 张强, 孟祥利

(西安航天复合材料研究所, 陕西 西安 710025)

摘要: 陶瓷掺杂改性碳/碳(C/C)复合材料在保持C/C复合材料原有优异高温力学性能及尺寸稳定性等特性的前提下, 显著提高了C/C复合材料的高温抗氧化、抗烧蚀性能, 且其具有可设计性和良好的抗热震性能等优势, 是新型高超声速飞行器和新一代高性能发动机热防护部件的理想候选材料。综述了国内外在SiC陶瓷掺杂改性C/C复合材料, ZrC, ZrB₂超高温陶瓷掺杂改性C/C复合材料以及TaC, HfC超高温陶瓷掺杂改性C/C复合材料等方面的最新研究进展和应用情况, 并分析了陶瓷掺杂改性C/C复合材料目前研究及应用中存在的主要问题和今后潜在的研究发展方向。

关键词: 高温材料; C/C复合材料; 掺杂改性; 抗氧化

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)11-0013-05

Advances on Ceramic Hybrid Modified Carbon/Carbon Composites

CUI Hong, YAN Liansheng, LIU Yongqiong, ZHANG Qiang, MENG Xiangli
(Xi'an Aerospace Composite Material Institute, Xi'an 710025, China)

Abstract: Being the ideal candidate material for thermal protection parts in supersonic flight and the high performance rocket engine, carbon/carbon composites modified by ceramic hybrid have good oxidation and ablation resistance, designability, good thermal shock resistance as well as the inherent unique comprehensive properties, such as excellent mechanical properties and dimensional stability at high temperature. The present status of research and application of carbon/carbon composites modified by the SiC ceramics and ZrC, ZrB₂, TaC, HfC ultrahigh temperature ceramics were summarized. The existing problems and the potential development direction on the investigation of the ceramic hybrid modification C/C composites were also proposed.

Key words: high temperature materials; carbon/carbon composites; hybrid modification; anti-oxidation

1 前言

碳/碳(C/C)复合材料即碳纤维增强碳基体复合材料, 是一种特别具有性能可设计性和抗热震性的先进复合材料, 它以优异抗烧蚀性能、高比强度、高比模量、及高温下极好的力学性能和尺寸稳定性等一系列突出的特点, 特别适合于需要材料具有较高物理性能和化学稳定性的高温环境下使用, 已成功地在航空航天领域得到广泛应用, 如航天器鼻锥、机翼前缘、固体火箭发动机(SRM)喉衬及扩张段和飞机刹车片等, C/C复合材料是应航空航天领域的需要而开发的最成功的材料之一^[1-2]。其中, 在SRM喉衬上的应用最为突出。SRM喉衬工作温度高达3 000℃以上(最高3 700℃), 喉衬材料不但要求承受热负荷、机械负荷和热冲击, 还要经受化学腐蚀, 并且要求极好的形状、尺寸稳定性。喉衬

材料历经难熔金属、陶瓷、石墨以及纤维增强塑料等一系列不断进步的过程, 满足了早期固体火箭的性能要求。但这些材料或密度大、或不耐热冲击、或烧蚀率大, 带来了喷管较大的惰性质量, 制约了喷管效率的进一步提高。20世纪70年代以来, 多向编织C/C复合材料崛起, 极大地推动了喉衬材料的更新换代。美、法、俄等国先后研制出无支撑的3D, 4D C/C整体喉部入口段(ITE)、整体喉部扩张段(ITEC), 成为当今先进SRM最广泛采用的喉衬材料。国外高性能惯性顶级固体发动机、星系固体发动机、战略导弹固体发动机, 几乎全部采用3D, 4D C/C复合材料喉衬。但是随着新型武器技术水平的不断发展, 对SRM喉衬性能要求越来越高, 特别对降低C/C喉衬材料的烧蚀率提出了极为迫切的要求。实验表明, 超高温陶瓷掺杂改性, 对提高C/C复合材料的抗烧蚀性能, 降低烧蚀率, 显示出潜在的应用前景^[3-4]。

同时超高温陶瓷掺杂改性还可提高C/C复合材料的抗氧化性能, 使得C/C复合材料在高温氧化环境下的

收稿日期: 2011-09-24

通信作者: 崔红, 女, 1969年生, 研究员, 博士生导师

应用成为可能。近十几年来, 临近空间技术成为国外航空航天技术探索新的热点, 各类临近空间飞行器概念被提出来并得到深入研究, 其中高超声速飞行器以其广阔的发展前景和重大的军事价值而备受瞩目。超燃冲压发动机作为临近空间飞行器的动力装置, 其燃烧室工作环境温度高(达 2 500 K)、压力高、气流速度高(可达 1 300 m/s 以上), 特别是燃气中含 O 成分多(O_2 , H_2O , CO_2 等), 对燃烧室材料的耐高温、抗氧化、抗冲刷以及高温力学性能和高温热物理性能提出了更高的要求。传统的 C/C 复合材料、难熔金属、超高温陶瓷, 均难以满足如此苛刻的使用要求, 而超高温陶瓷掺杂改性 C/C 复合材料集超高温陶瓷抗氧化、低烧蚀以及 C/C 复合材料优异的高温力学性能和尺寸稳定性于一身, 是临近空间技术应用理想的候选材料。

本文介绍了基体掺杂改性抗氧化 C/C 复合材料研究和应用进展, 分析了目前存在的问题, 提出了今后的研究方向。

2 SiC 陶瓷掺杂改性 C/C 复合材料

碳化硅(SiC)是 C/C 复合材料抗氧化改性最为常用的陶瓷材料, 在国内外得到广泛应用。X-38 飞行器鼻锥和襟翼(如图 1)由 C/C-SiC 碳陶复合材料制备。C/C-SiC 鼻锥最高使用温度 $T_{max} = 3\ 200\ ^\circ F$, 由德国宇航研究院(DLR)通过液相 Si 浸渗(LSI) C/C 复合材料, 然后在表面通过化学气相沉积(CVD)工艺制备 SiC 涂层得到。C/C-SiC 前缘和襟翼, 由 MT 航天研究院通过 CVI 工艺制备, 经过了 2 000 $^\circ F$ 的飞行考核试验^[5-8]。

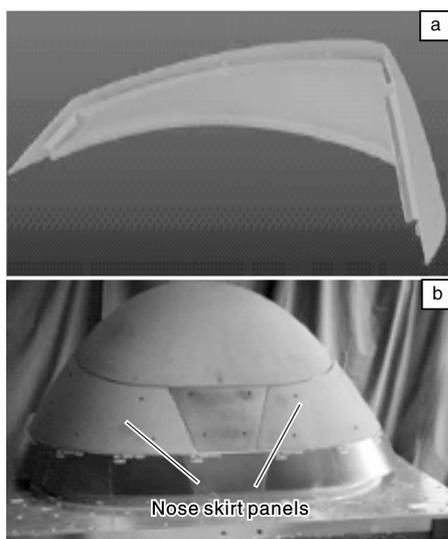


图 1 X-38 飞行器大型 CMC 襟翼(a)和鼻锥(b)
Fig. 1 Large-scale CMC flap (a) and nose cone (b)
used in X-38 aircraft

2006 年 10 月 27 日德国 DLR SHEFEX 飞行器进行了 Ma 7 的飞行试验, 飞行高度 20 ~ 90 km, 远地点距离 300 km。热结构中陶瓷面板和前缘由 DLR 采用液相渗 Si 技术制备的 C/C-SiC 复合材料。整个结构最外层是 C/C-SiC 复合材料面板; 面板接缝处由氧化物纤维(Nextel)增强多孔铝红柱石或氧化铝进行密封隔热; 内部为金属结构支撑件; 中间为高温绝热层^[6-8]。

俄罗斯 Foton 热结构采用 C/C-SiC 复合材料, 制备工艺: 先通过 RTM 制备 CFRP, 然后在 900 $^\circ C$ 、Ar 气氛条件下碳化得到 C/C 复合材料, 最后在 1 600 $^\circ C$ 真空条件下通过 LSI 工艺制备 SiC 基体。复合材料外部抗氧化涂层制备采用 2 种方案: 一种是采用 CVD-SiC/低压等离子喷涂硅酸钇涂层; 另一种是采用 CVD-SiC/涂刷 TiO_2 涂层^[6-7]。

苏君明、崔红、闫联生、李瑞珍等长期致力于 C/C 和 C/SiC 复合材料的开发及应用研究, 研制的多种 C/C 复合材料已成功应用于多种型号飞机及航天飞行器固体发动机喉衬^[9]; 研制的 C/SiC 推力室 1998 年在国内率先通过液体发动机热试车考核^[10], C/SiC 燃气阀通过了固冲发动机冲击试验和高温燃气考核^[11]。上述研究为 SiC 陶瓷掺杂改性 C/C 复合材料研究奠定了基础。他们采用化学气相渗透 + 浸渍裂解(CVI + PIP)气/液相混合工艺^[12], 研制出超声速冲压发动机 1 400 ~ 1 800 $^\circ C$ 抗氧化用 SiC 陶瓷基体掺杂改性 C/C 复合材料。该材料成本低、烧蚀性能优异, 制备的燃烧室成功通过液体冲压发动机多次地面热试车以及 10 多次各型号飞行试验考核, 满足设计要求(图 2)。



图 2 C/C-SiC 燃烧室和喷管及热试车
Fig. 2 C/C-SiC combustion chamber, nozzle and hot-firing tests

3 超高温陶瓷掺杂改性 C/C 复合材料

由于 SiC 掺杂改性 C/C 复合材料使用温度低, 对于工作温度更高(2 200 $^\circ C$ 以上)的热防护部件, 则需采用超高温陶瓷改性碳陶复合材料。目前国外改性用超高温陶瓷, 主要是难熔金属 Zr, Hf 和 Ta 的碳化物及硼化

物, 研究和应用较多的是 ZrB_2 , ZrB_2 -SiC, HfB_2 -SiC, ZrB_2 -ZrC-SiC 陶瓷体系。其中 ZrB_2 和 ZrB_2 -SiC 具有原料成本优势和低密度优势, 最具应用前景。

俄罗斯用 CVI 工艺制备的多维 C/C-TaC-HfC 复合材料渗铜喉衬, 经 8.0 MPa, 3 800 °C, 60 s 固体发动机地面点火试车考核, 其线烧蚀率比多维编织 C/C 复合材料喉衬降低 1 倍多。NASA Glenn 中心通过 CVD 制备了 C/HfC, C/TaC 及 HfC/TaC (4%, 摩尔分数) 共沉积复合材料^[13]。二维正交碳布被缠绕在成型工装或芯模上成型具有复杂形状的复合材料。C/HfC 复合材料的具体结构为 C_f /PyC/多孔 HfC (厚 20 ~ 30 μm)/柱状 HfC。C/TaC 具体结构为 C_f /PyC/多孔 TaC/柱状 TaC。University of Missouri-Rolla 的研究者, 研究出了含有 30% SiC 颗粒的 ZrB_2 基复合材料。 ZrB_2 /SiC 材料具有很高的强度 (超过 1 000 MPa) 和抗氧化性。材料在不到 30 s 的时间内从室温上升到 2 200 °C 没有引起材料破坏, 表现出了良好的抗热震性^[14]。NASA Glenn 研究中心也研制出了 ZrB_2 /SiC 复合陶瓷, 用作锥前缘材料, 由 NASA Ames

TPSX 数据库可知, 这种材料可以多次使用, 最高使用温度可达到 2 015.9 °C, 高出使用时产生的最高温度 1 990 °C (速度为 10 Ma)。美国宇航局在研究 ZrB_2 /SiC 和 HfB_2 /SiC 材料的基础上, 又系统研究了 ZrB_2 /ZrC/SiC 三元复合陶瓷^[15]。SiC 的体积含量为 16%, 且保持不变, 而 ZrB_2 与 ZrC 在 20% ~ 64% 之间变化。结果表明, 三元陶瓷的综合性能要比以前的 ZrB_2 /SiC 和 HfB_2 /SiC 性能优异, 材料最好的配方是: ZrB_2 /ZrC/SiC 三组元的体积比为 64:20:16。在这些复合陶瓷中, 富硼化物及含钨陶瓷的性能较好, 配方为 64HfB₂/20HfC/16SiC 的性能最好。这种材料是飞行器鼻锥、机翼前缘、发动机热端等各种关键部位或部件最有前途的超高温候选材料。意大利 USA (Unmanned Space Vehicle) 飞行器热防护结构和美国 X-43A 飞行器热防护结构采用了这种材料。X-43A 飞行器成功进行了 2 次超燃冲压发动机的飞行试验, 创造了 Ma 9.8 的记录。X-43A 飞行器总长 3.7 m, 结构示意图如图 3, 机头热结构材料采用抗氧化 C/C 复合材料, 抗氧化涂层为 HfC, SiC, HfC-SiC, ZrB_2 等超高温陶瓷。

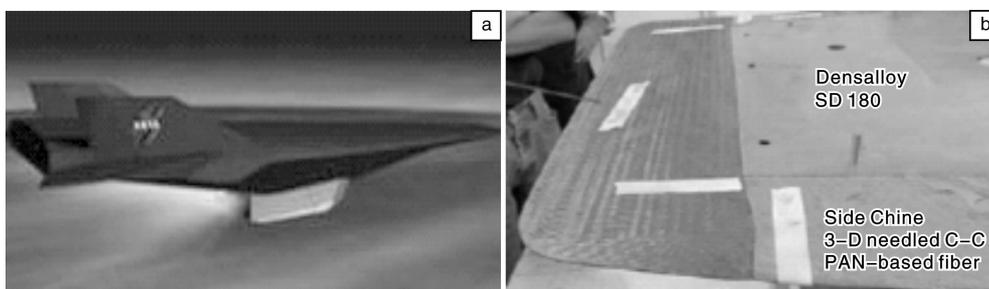


图 3 X-43A 飞行器 (a) 及机头热结构复合材料 (b)

Fig. 3 X-43A aircraft (a) and the thermal structural composites (b) used in the aircraft head

国内超燃冲压发动机燃烧室 2 200 °C 热防护材料采用超高温陶瓷 (ZrC , ZrB_2) 掺杂改性 C/C 复合材料。崔红、闫联生等经过 3 年多的努力, 研制的 ZrC , ZrB_2 掺杂改性抗氧化 C/C 复合材料的抗烧蚀性能, 逐年大幅度提升, 质量烧蚀率以数量级递减, 见表 1 和图 4。

表 1 四十三所陶瓷基体改性抗氧化 C/C 复合材料风洞试验 (Ma 6.5) 结果

Table 1 Wind tunnel testing (Ma 6.5) results of oxidation resistance C/C composite modified with ceramic matrix

Material numbers	Modified matrix	Testing time /s	Linear ablation quantity/mm	Mass ablation rate/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
A	SiC	300	5 (Burn-break)	-4.0×10^{-3}
B	ZrB_2 -SiC	600	≤ 1.9	-1.6×10^{-4}
C	ZrB_2 -SiC	600	≤ 1.0	-2.2×10^{-5}
D	ZrB_2 -SiC	600	≤ 0.1	-7.67×10^{-6}
E	ZrC- ZrB_2 -SiC	600	≤ 0.1	-5.74×10^{-6}

从表 1 可以看出, 超高温陶瓷基体 (ZrC 和/或 ZrB_2) 的引入, 大幅度提高了材料在风洞试验条件下 (温度约 2 500 K) 的抗烧蚀性能, 烧蚀率呈现数量级降低。随着超高温陶瓷基体 (ZrC 和/或 ZrB_2) 的引入量的增加, 材料的抗烧蚀性能提高。

采用材料 B 制备的超燃冲压发动机燃烧室典型部件通过了 Ma 6, 302 s 和 90 s 两次试验考核, 试验后各构件内表面结构完好, 最大线烧蚀量小于 1.0 mm。

SRM 喉衬工作的温度远远高于上述超燃冲压发动机燃烧室, 通常在 3 000 °C 以上, 这就需要更高温度的 Ta 系或者 Hf 系超高温陶瓷掺杂改性 C/C 复合材料材料。Choury^[16] 指出, 研制能承受 3 700 °C 喉衬必须将难熔金属碳化物加到 C/C 材料中。这方面俄罗斯已突破 Hf, Ta 卤化物与碳的共沉积技术关键, 把高熔点、抗烧蚀、抗冲刷的 TaC, HfC 渗透到 C/C 喉衬的烧蚀层中, 并进行类似于钨渗铜喉衬的渗铜工艺, 制成 C/C

材料的抗烧蚀涂层型喉衬, 这种新型耐烧蚀材料综合了 C/C 复合材料抗热应力能力强, 对热震及机械冲击的敏感非常小, TaC、HfC 高熔点、抗烧蚀、抗冲刷; Cu 具有在 3 800 °C 气化、发汗冷却可降低喉衬温度的特长, 使喉衬材料上了新台阶, 经燃气温度 3 800 °C、压力 8.0 MPa, 工作时间为 60 s 的 SRM 地面点火试验考核, 该喉衬比纯 C/C 喉衬的烧蚀率可成倍降低, 可用于烧蚀要求严格的第 3 级发动机, 展示了 C/C 喉衬材料发展

的新动向。也见到美国有 C-TaC 复合基体烧蚀机理方面的报导^[17], 对其烧蚀性能有充分的肯定。另外, 美国业已提出了下一代喷管材料是以 TaC、HfC 等陶瓷材料为基体, 以碳纤维为增强体的陶瓷基复合材料, 有望制成无烧蚀喉衬, 其成本也必然很高, 目前仅是一种概念, 但却为我们研制抗烧蚀 C/C 材料提供一定的理论基础, 展示了高性能抗烧蚀 C/C 复合材料的发展动向, 但由于涉及国防尖端领域的应用, 有关报导很少。

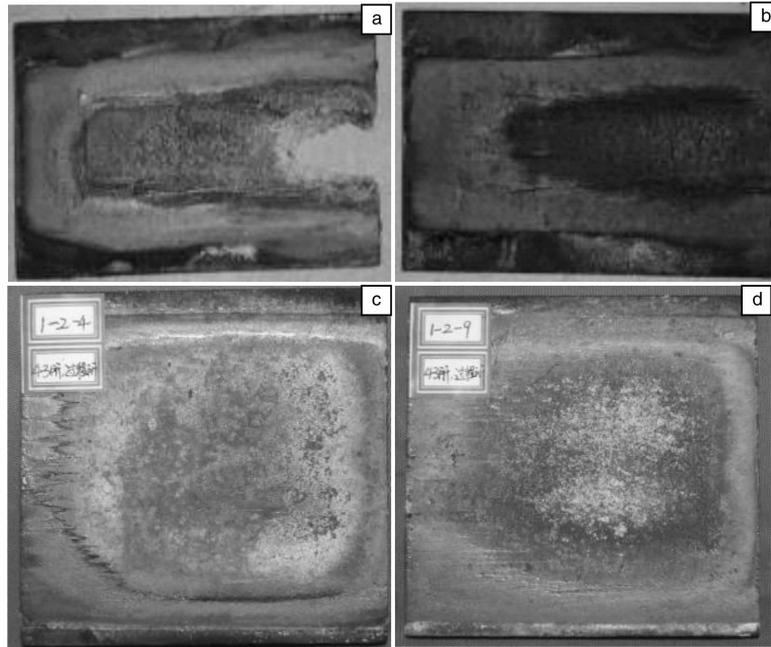


图 4 碳陶复合材料试片风洞试验后的照片: (a) 材料 A, (b) 材料 B, (c) 材料 C, (d) 材料 E

Fig. 4 Digital photograph of the carbon-ceramic composites specimens after the wind tunnel test: (a) material A, (b) material B, (c) material C, and (d) material E

崔红、苏君明、李贺军等^[18-20]采用液相浸渍、固化、烧结法制备 TaC, ZrC 掺杂改性 C/C 复合材料, 碳化物含量以浸渍含金属氧化物树脂的次数控制, 材料最终密度是依靠沥青真空浸渍、高压碳化 (70 MPa, 700 °C) 工艺实现的。C/C 复合材料的抗烧蚀性能对测试时的压力十分敏感, 当压力提高 1 倍时, 烧蚀率将成倍剧增 (3 ~ 8 倍), 但无论驻点压力是 2.0 MPa, 还是 4.5 MPa, 含有 5% ZrC 的 C/C 材料均表现出良好的抗烧蚀性能, 其驻点线烧蚀率比整体毡 C/C 同结构材料在 2.0 MPa 和 4.5 MPa 压力时均可降低 45% ~ 50%。

西北工业大学李翠艳、沈学涛、李贺军、李克智等^[21-25]采用金属盐溶液浸渍、TCVI (Thermal Gradient Chemical Vapor Infiltration) 法制备了 HfC 掺杂改性 C/C 复合材料。氧-乙炔烧蚀实验测试了不同含量 HfC 掺杂改性 C/C 复合材料的抗烧蚀性能, 结果表明: HfC 的加入降低了 C/C 复合材料的线烧蚀率, 其中 HfC 含量为 6.5% 的 C/C 复合材料的线烧蚀率最低。HfC 具有抑制

氧化及弥补缺陷的作用, 从而降低了 C/C 复合材料的热化学烧蚀和机械剥蚀。

4 结 语

陶瓷掺杂改性在保持 C/C 复合材料原有的优异室温及高温力学性能和尺寸稳定性等突出优点的前提下, 显著提高了 C/C 复合材料抗氧化烧蚀性能、降低了烧蚀率, 并具有可设计性和抗热震性优势, 可通过调整掺杂改性陶瓷的种类和含量, 适合于不同高温抗氧化环境, 具有潜在的应用前景, 是新型高超声速飞行器热防护材料和新一代 SRM 高性能喉衬材料理想的候选材料。目前在 SiC 陶瓷掺杂改性 C/C 复合材料, ZrC, ZrB₂ 掺杂改性 C/C 复合材料以及 TaC, HfC 陶瓷掺杂改性 C/C 复合材料方面已经取得了初步的进展。今后研究主要包括以下几个方面。

(1) 拓展工艺成熟、成本低的 SiC 陶瓷掺杂改性 C/C 复合材料的应用领域。

(2) 加快 ZrC, ZrB₂ 掺杂改性 C/C 复合材料研究, 实现其在高超声速飞行器 2 500 K 抗氧化燃烧室等部件上的应用。

(3) 加强新型超高温陶瓷 (TaC, HfC) 的前驱体技术及掺杂改性 C/C 复合材料技术研究, 满足新一代 SRM 对 C/C 喉衬材料的低烧蚀率要求。

(4) 研制和开发新一代可靠的、能在长时间工作条件下抗氧化的涂层技术, 并与掺杂改性结合起来, 进一步提高 C/C 复合材料的使用温度和寿命。

参考文献 References

- [1] Research Center of Japan Dongli Company(日本东丽公司研究中心). *Recent Progress on High Grade Composite in the 1990's*(90年代高级复合材料的新进展)[M]. Editorial Department of《New Carbon Material》, Shanxi Institute for Coal and Chemical Engineering, The Chinese Academy of Science(中国科学院山西煤化所《新型炭材料》编辑部). Beijing: Metallurgic Industry Press, 1989.
- [2] Donald L Schmidt. Applications of Carbon-Carbon Composites [C]//The Editorial Committee of This Proceeding. *42nd International SAMPE Symposium*. Reston, Virginia; 1997: 1 482.
- [3] Edward W. Price, *History of Solid Rocket Motors*[R]. Reston, Virginia: AIAA 98 - 3978.
- [4] Marc Montaudon. *Ariane 5 SRM Carbon-Carbon Nozzle Throat: Development Result*[R]. Reston, Virginia: AIAA 95 - 3016.
- [5] Steelant J. ATLLAS: Aero-Thermal Loaded Material Investigation for High-Speed Vehicles [C]//The Editorial Committee of This Proceeding. *15th AIAA International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference*. Dayton, Ohio: AIAA - 2008 - 2682, 2008.
- [6] David E Glass. European Directions for Hypersonic Thermal Protection Systems and Hot Structures[C]//The Editorial Committee of This Proceeding. *31th Annual Conference on Composites Materials and Structures*. Dayton Beach; FL, 2007.
- [7] David E Glass. Ceramic Matrix Composite (CMC) Thermal Protection Systems(TPS) and Hot Structures for Hypersonic Vehicles [C]//The Editorial Committee of This Proceeding. *15th AIAA International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference*. Dayton, Ohio: AIAA - 2008 - 2682, 2008.
- [8] Tarik Barth. Aero and Thermodynamic Analysis of SHEFEX I [J]. *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics*, 2008(2): 76 - 84.
- [9] Su Junming(苏君明), Cui Hong(崔红), Su Zhean(苏哲安). 轴棒法混编 4D 炭/炭复合材料喉衬研究[J]. *Carbon(炭素)*, 2004, 117(1): 12 - 16.
- [10] Yan Liansheng(闫联生), Wang Tao(王涛), Zou Wu(邹武). 国外复合材料推力室技术研究进展[J]. *Solid Rocket Technology(固体火箭技术)*, 2003, 26(1): 64 - 67.
- [11] Yan Liansheng(闫联生), Cui Hong(崔红). 固冲发动机燃气阀用 C/SiC 复合材料研究[J]. *Solid Rocket Technology(固体火箭技术)*, 2006, 29(2): 135 - 138.
- [12] Yan Liansheng(闫联生), Song Maili(宋麦丽), Wang Tao(王涛). *Preparation of Heat Resistant and Oxidation-Resisting Carbon-Ceramics Composite Parts*(耐高温抗氧化炭陶复合材料部件的制备). CN ZL200610120128. 7. [P]. 2006 - 10 - 12.
- [13] Sayir A. Carbon Fiber Reinforced Hafnium Carbide Composite [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39: 5 995 - 6 003.
- [14] Ron Loehman, Erica Corral, Hans Peter Dumm, et al. *Ultra-High Temperature Ceramics for Hypersonic Vehicle Applications* [R]. California: Sandia National Laboratories, 2006: 2 925.
- [15] Matthew J Gasch, Donald T Ellerby, Sylvia M Johnson. *Handbook of Ceramic Composites: Ultra High Temperature Ceramic Composites*[M]. Reston, Virginia: NASA Ames Research Center, 2005: 197 - 224.
- [16] Choury J J. *Carbon-Carbon Materials for Nozzles of Solid Propellant Rocket Motors*[R]. Reston, Virginia: AIAA, 1976.
- [17] Laub B. *Thermochemical Ablation of Tantalum Carbide Loaded Carbon-Carbons*[R]. Reston, Virginia: AIAA - 80 - 1470, 1980.
- [18] Cui Hong(崔红), Li Ruizhen(李瑞珍), Su Junming(苏君明), et al. 多元基体抗烧蚀炭/炭复合材料的微观结构分析[J]. *Solid Rocket Technology(固体火箭技术)*, 2001, 24(3): 63 - 67.
- [19] 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 Northwestern Polytechnical University(西北工业大学学报)*, 2000, 18(4): 669 - 673.
- [20] Cui Hong, Su Junming, Li Ruozhen, et al. The Properties of Anti-Ablation C/C Composite with Refractory Metal Carbide in Its Matrix [C]//The Editorial Committee of This Proceeding. *Carbon 2000 International Conference*, Berlin, Germany: 2000: 9 - 13.
- [21] Li Cuiyan(李翠艳), Li Kezhi(李克智), Ouyang 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.
- [22] Li Shuping, Li Kezhi, Li Hejun, 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.
- [23] Shen Xuetao, Li Kezhi, Li Hejun, et al. Microstructure and Ablation Properties of Zirconium Carbide Doped Carbon/Carbon Composites[J]. *Carbon*, 2010, 48: 344 - 351.
- [24] Li Kezhi, Shen Xuetao, Li Hejun, et al. Ablation of the Carbon/Carbon Composite Nozzle-Throats in a Small Solid Rocket Motor[J]. *Carbon*, 2011, 49(4): 1 208 - 1 215.
- [25] Sun Huihui(孙慧慧), Li Hejun(李贺军), Shen Xuetao(沈学涛), et al. ZrB₂ 改性 C/C 复合材料微观结构及烧蚀性能的研究, *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*, 2011, 26(6): 669 - 672.