

特约专栏

浅析极端环境下服役陶瓷基复合材料的构建

董绍明, 周海军, 胡建宝, 阚艳梅

(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 结构陶瓷与复合材料研究中心, 上海 200050)

摘要: 连续纤维增强陶瓷基复合材料由纤维、陶瓷基体和界面三元素构成。由于其具有密度低、耐高温、抗腐蚀、抗辐照、强度高特点, 且在断裂过程中表现为非脆性断裂特征, 因此成为一类重要的结构材料, 在一些极端服役环境中体现出不可替代的发展趋势, 备受世界各国关注。近 20 多年来, 欧美、日本等发达国家一直将陶瓷基复合材料的研发作为重点研究方向, 并投入巨资进行研究。针对新一代高推重比航空发动机热端结构、高超声速飞行器热防护结构以及新一代核能系统结构部件对适用于极端服役环境陶瓷基复合材料的需求, 结合目前的研究现状, 从组成、结构设计和制备的角度浅析适用于不同服役要求的陶瓷基复合材料的构建, 为材料在极端环境下的性能优化提供借鉴。

关键词: 连续纤维增强陶瓷基复合材料; 极端服役环境; 长寿命; 超高温; 中子辐照

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962 (2015)10-0741-10

The Design of Ceramic Matrix Composites Served in Extreme Environment

DONG Shaoming, ZHOU Haijun, HU Jianbao, KAN Yanmei

(The Research Center of Structural Ceramics and Composites, The State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Continuous fiber reinforced ceramic matrix composite (CMC) consists of fiber, ceramic matrix and interphase. It is a kind of promising material that can be used under extreme environment due to its low density, heat resistance, corrosion resistance, radiation resistance and high strength. Ceramic matrix composite has been drawn much attention and intensively studied by western countries. In order to meet the application requirements of ceramic matrix composite served as thermal-structural materials in extremely severe environment, such as new generation turbine engine, hypersonic vehicle and new generation nuclear fusion reaction, the design of CMC was discussed, based on the composition, structure and fabrication process. This review is expected to give suggestive guidelines for the performance optimization of CMC under extreme service conditions.

Key words: continuous fiber reinforced ceramic matrix composite; extreme service environment; long service life; ultra high temperature; neutron irradiation

1 前言

纤维增强陶瓷基复合材料具有轻质、高比强度、耐高温、类似金属的非脆性断裂等性能特点, 在航空、航天、新能源、交通运输等领域具有广阔的应用前景, 一直处于结构材料研究领域的前沿。近年来, 航空发动

机、高超声速飞行器以及核能技术的发展, 要求材料能够承受(超)高温、辐照、长时工作等极端条件。陶瓷基复合材料的优异性能使其成为极端服役环境条件下的重要候选材料。

新一代高推重比航空发动机对陶瓷基复合材料在高温、应力和氧化环境中提出几百、上千甚至上万小时使用寿命的要求。陶瓷基复合材料优异的非脆性断裂行为主要是通过对纤维/基体界面相的优化设计, 实现基体裂纹在纤维表面偏转、纤维对裂纹进行桥连、纤维断裂以及纤维与基体的滑动摩擦来消耗应变能。界面的脱粘、裂纹的偏转赋予了陶瓷较高的断裂韧性和非线性断裂行为, 但上述裂纹却提供了氧气向易氧化的界面相和

收稿日期: 2015-04-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51202271); 上海市科委科研计划项目(13521101203); 上海市自然科学基金(14ZR14458)

第一作者: 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.1674-3962.2015.10.01

纤维扩散的通道,界面相、增强纤维氧化失效,导致材料失去非脆性断裂特征(氧化脆化)。因此,欲提高材料的使用寿命,需要对材料组分和结构进行设计,以阻止或至少减缓氧向界面相和纤维的扩散。

飞行器飞行速度的不断增加,高超声速飞行器面临的服役环境更加苛刻。鼻锥和机翼前缘等部位经受瞬时超高温(2 000 ~ 3 000 °C)、热流密度达数十兆瓦到数百兆瓦的严酷热环境,同时需要承受热应力和氧化环境,这对热结构防护材料提出巨大的挑战。传统碳化硅陶瓷基复合材料由于在 1 650 °C 以上即发生活性氧化,导致材料不能胜任上述环境。因此,必须对材料进行重新设计,通过采用超高温陶瓷相全部或部分取代 C/C 或 C/SiC 复合材料中基体 C 或 SiC,制备纤维增强超高温陶瓷基复合材料,或是在 C/C 或 C/SiC 复合材料表面制备含超高温陶瓷相的抗氧化烧蚀涂层,提高材料耐超高温能力。

新型第 4 代核能系统的提出使核反应堆用材料的研制受到广泛关注,高性能的堆用材料不仅能提高现有核能系统的安全系数,更是支撑新型反应堆设计制造的基础。与金属合金相比, SiC/SiC 复合材料具有非常明显的耐高温、耐腐蚀优势,而且 SiC/SiC 复合材料还具有优异的耐辐照性,成为核反应堆中具有应用潜力的材料。美国等发达国家对 SiC/SiC 复合材料应用于核反应堆系统开展了评估研究,证实 SiC/SiC 复合材料可适用于多种不同堆型的结构部件,如:高温气冷堆控制棒套管、液态金属反应堆热交换器、高温气冷快堆堆芯组件和燃料基体、水冷反应堆燃料包壳、核聚变反应堆第一壁结构件等。

本文针对上述 3 种极端应用环境,从组成、结构设计和制备的角度综述适用于不同服役要求的陶瓷基复合材料的构建,为材料的应用提供借鉴和指导。

2 长寿命陶瓷基复合材料的构建

非氧化陶瓷基复合材料的使用寿命取决于自身组分的抗氧化性以及抗氧化系统对氧气渗透能力的限制能力^[1-3],通过基体和界面抗氧化组分和结构设计是提高材料抗氧化性能,延长服役寿命的主要方式。

2.1 基体组分及抗氧化结构设计

陶瓷基复合材料是典型的反型复合材料(Inverse Composite)^[4],基体的断裂应变低于纤维,因而在应力环境中,复合材料基体中会首先出现开裂,基体的开裂应力为材料的比例极限应力。裂纹的出现会增加氧气向内部扩散的通道,加速复合材料氧化失效。如 C_f/SiC 复合材料,在 600 ~ 1 000 °C 静态氧气气氛下,材料中

的碳纤维可在几小时内氧化殆尽,而在应力氧化条件下,复合材料的寿命更短,仅几十分钟^[5]。因此,基体的设计原则是阻止或限制氧气沿裂纹扩展到界面相和纤维表面。

为提高复合材料在应力氧化环境下的使用寿命,首先材料要具备尽可能高的比例极限应力。复合材料受力高于比例极限应力时,基体开裂,复合材料的寿命受纤维、纤维/基体界面的氧化以及桥连裂纹纤维的断裂控制;当材料受力低于比例极限应力时,基体保持完整状态,复合材料的使用寿命受亚临界裂纹的缓慢扩展控制^[6-9]。因此,首先需要调控基体与纤维热膨胀系数的匹配性,减少因热膨胀系数失配导致的微裂纹数量和尺寸。高致密基体的制备有利于提高基体的比例极限应力,相比化学气相沉积和聚合物浸渍热解工艺,反应烧结有利于制备高致密度的基体。此外,通过引入纳米增强体(如 SiC 纳米线)至基体中,可以有效提高复合材料的比例极限应力^[10-12]。

当复合材料出现裂纹(高载荷或热失配引起)后,为防止、减缓氧气沿裂纹扩散到界面相和纤维处,目前主要通过裂纹自愈合机制来实现^[1,3],即利用含硼相(如 BN、B、B₄C、Si-B-C),对基体成分进行改性。含硼组分能够在比较宽的温度范围内的氧化环境中快速氧化形成流动性氧化物(如 B₂O₃、B₂O₃-SiO₂),在毛细管力作用下,氧化物迅速填充、愈合裂纹和缺陷,阻止氧气的深度扩散,进而保护界面和纤维等易氧化的组分^[1,3]。如 B₄C 氧化产生的 B₂O₃ 能够在 500 ~ 900 °C 下对复合材料提供有效的保护,富硅的 B₂O₃-SiO₂ 则能够在更高的温度(900 ~ 1 200 °C)下保护复合材料。含硼自愈合机制的利用显著改善了复合材料在中低温(600 ~ 1 200 °C)下的使用寿命。

在基体自愈合组分调控的基础上,还需对自愈合基体结构进行设计,强化自愈合效果。目前典型自愈合基体结构主要有两种:①弥散自愈合结构^[13-17],如图 1a 所示,即将含硼相(如 B、B₄C、SiB₄ 等)以颗粒弥散的方式分布在 SiC 基体中。基体出现裂纹后,裂纹附近的含硼组分氧化并愈合裂纹;②多层自愈合基体结构^[1,3,18],如图 1b 所示。B₄C、SiC、Si-B-C 基体交替形成层状结构,包裹在单根纤维、纤维簇以及纤维束表面。相比弥散自愈合基体结构,多层自愈合结构更能有效地提高复合材料的抗氧化性。通过调控层与层之间的结合,可以控制裂纹在不同组分基体界面处偏转,延长氧气的扩散路径,同时细小的偏转裂纹提高了裂纹愈合效率,使氧气阻隔在基体外围,远离纤维和界面相。典型的裂纹偏转以及裂纹愈合机理如图 2 所示^[3]。基于多层自愈

合抗氧化基体结构, 法国 Snecma 公司研发了 C_f/B_4C-SiC (Sepcarbinox A500) 和 SiC_f/B_4C-SiC (Cerasep A410), 其使用寿命可长达数百和上千小时^[19], 并成功应用到 F100-PW-299 发动机尾喷管密封调节片上。

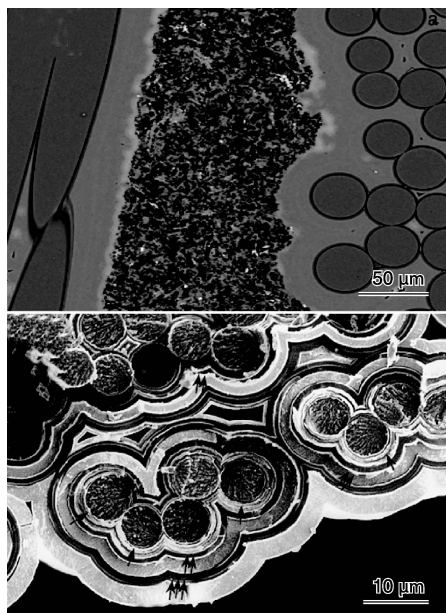


图 1 弥散(a)和多层(b)^[3]自愈合基体结构
Fig. 1 The structure of self-healing filler matrix (a) and multilayered matrix (b)^[3]

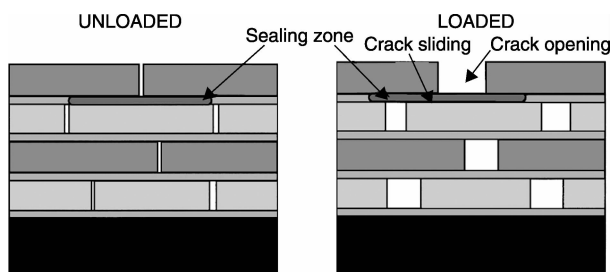


图 2 多层自愈合基体的裂纹偏转以及裂纹愈合机理示意图^[3]
Fig. 2 The schematic of crack deflection and crack sealing mechanism in multilayer self-healing matrix^[3]

多层自愈合结构延长 C/SiC 复合材料服役寿命的关键在于基体内部裂纹的多重化偏转、裂纹偏转远离纤维和界面相以及细小裂纹的高愈合效率。但是, 由于各层陶瓷基复合材料基体单元自身力学性能的不足, 以及各层陶瓷基体的本征脆性, 导致材料受热应力以及循环应力作用时, 基体中仍会形成大尺寸的贯穿性裂纹, 并可直接扩展至界面相和纤维, 此时, 自愈合相难以快速有效地完全填充愈合新形成的大裂纹, 基体抗疲劳性差, 影响使用寿命。高疲劳应力下复合材料的使用寿命比低应力条件下的寿命降低了一个数量级^[18]。因此, 提高复合材料在高应力氧化气氛下的使用寿命, 还需从基体各

结构组元的强韧化着手, 提高微区基体抗开裂能力以及抗疲劳性。

一维纳米结构(如碳纳米管(CNT), SiC 纳米线(SiC-NW)、BN 纳米管)的发展为陶瓷基复合材料基体的强韧化提供了新契机。将一维纳米结构作为第二增强体引入至基体中, 则可进一步对微区基体进行增强增韧, 抑制裂纹的生成和扩展。碳纳米管、SiC 纳米线多级增强 C/SiC 复合材料的研究表明, 纳米增强体的引入能显著降低材料中裂纹的尺寸和裂纹密度, 纳米增强体提高了基体的破坏容忍度, 通过对裂纹的偏转和桥连效应, 裂纹沿束间扩展, 基体局部裂纹枝化^[20-23]。此外, 相关研究也表明, SiC 纳米线的引入能显著提高复合材料的弯曲强度、比例极限应力、涂层的抗氧化性以及裂纹偏转和桥连韧化机制^[10-12, 24-26]。因此可综合纳米增强体以及多层自愈合基体提高抗氧化寿命的优点, 构建一种新型的抗氧化自愈合基体结构, 进一步提高自愈合效果。

2.2 界面相及界面调控

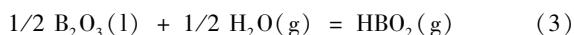
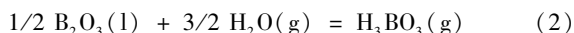
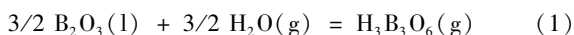
通过多层自愈合基体结构和多级增强体强韧化设计能够在一定程度上使氧气阻隔在基体外围, 远离纤维和界面相, 但仍难以完全避免裂纹扩展至界面处, 同时, 在应力作用下, 界面发生脱粘, 裂纹在纤维/基体处偏转。氧气扩散至界面处时, 会造成界面相和纤维的损伤。为了提高界面的抗氧化性, 较为有效的方式是利用 BN 界面取代易氧化的碳界面。BN 具有类似于碳界面相的结构, 其抗氧化性比热解碳更优异, 氧化时能够形成液相的 B_2O_3 , 进而阻止界面相的深度氧化。采用 BN 界面相时, 应尽可能减少 BN 界面相自身的氧含量, BN 中氧在高温时会与 SiC 纤维发生反应, 进而造成纤维/BN 界面的损伤, 降低 SiC/SiC 复合材料的使用寿命^[27]。利用高温条件下沉积可制备低氧含量的 BN 界面相。另外一种具有层状结构有希望作为复合材料界面的材料为三元碳化物相(MAX 相), 如 Ti_3SiC_2 、 Ti_3AlC_2 等。但是目前 MAX 相的沉积合成比较困难, 而且其层与层易垂直纤维表面生长^[28-29], 但随着技术的发展, MAX 仍是一种非常具有吸引力的耐高温抗氧化的新型界面相。

Morscher^[30]研究界面脱粘方式对复合材料抗氧化性能影响时发现, 当界面脱粘及裂纹偏转出现在 BN 界面相/SiC 基体界面处(外部脱粘)时, 相比界面脱粘发生在 SiC 纤维/BN 界面(内部脱粘)时, 外部脱粘更能有效提高 SiC/SiC 复合材料在高应力条件下的使用寿命。Jacques^[31]在研究梯度 BN 界面相结构时同样证实外部脱粘的复合材料具有更优的抗氧化性能。内部脱粘时, 裂纹扩展至纤维表面, BN 与纤维氧化形成 $SiO_2 + B_2O_3$ 玻璃相, 纤维单丝之间被“焊接”, 复合材料呈脆性断裂; 外

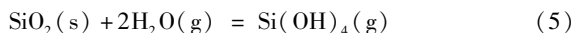
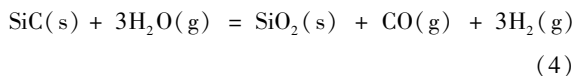
部脱粘时, 裂纹扩展到界面相/基体界面, 表面形成的玻璃相愈合裂纹, 内部 BN 结构保持完整, 仍呈非脆性断裂, 纤维同样未被氧化。因此, 界面设计应以界面发生“外部脱粘”为准则, 通过调节相应界面处的结合强度^[30,32-33], 或界面相的梯度结构设计^[33]实现界面“外部脱粘”。

2.3 高温燃气环境下复合材料的结构设计

含硼相自愈愈合组分结合裂纹扩展调控显著提高了复合材料的使用寿命, 但航空发动机高压燃气环境中(温度在 1 000 ~ 1 200 °C, 水分压在 0.5 ~ 1 bar)应用时, B-Si-O 体系的裂纹愈合能力显著下降。湿氧环境下, B₄C 和 SiC 的氧化以及自愈合行为发生了明显的改变。B₂O₃ 可在 600 °C 下与水蒸气发生反应形成可挥发物质, 如反应式(1)~(3)所示^[34-35]。



因此, 在 H₂O/O₂ 气氛下, B₂O₃ 与 H₂O 的反应加速了 B₄C 的氧化, 减弱了 B₂O₃ 的裂纹愈合能力。高温时, 水蒸气的存在同样会加速 SiC 的氧化以及 SiO₂ 的挥发, 如反应式(4)~(5)^[35-37]:



此外, B₂O₃ 在 B₂O₃-SiO₂ 中的活度近似理想溶液^[38-39], SiO₂ 的引入并不能显著降低 B₂O₃ 的挥发。Jacobson 计算了 B₂O₃ 活度为 0.5 时, 700 °C、10% H₂O/O₂ 环境下 H₃B₃O₆ 的蒸汽压比 1% H₂O/O₂ 环境下高两个数量级^[40]。因此, 在高温水氧环境下, Si-B-C 自愈愈合陶瓷对复合材料的保护能力会显著下降, 进而导致复合材料使用寿命降低^[7,35,39-40]。利用 Si-B-C 多层涂层保护 C/SiC 复合材料中同样发现, 在温度高于 1 200 °C 以及在水氧环境下时, 其自愈愈合保护作用会逐渐消失^[41-43]。研究发现^[44], 在极端环境下, SiC 基体的侵蚀可高达 270 μm/1 000 h, 发动机对陶瓷基复合材料使用寿命的期望值在 24 000 ~ 48 000 h, 且 SiC/SiC 构件的厚度一般仅为几个毫米, 因此难以承受如此高的侵蚀。

目前, 改善 SiC/SiC 在高温高压水氧环境下的使用寿命, 主要采用环境障碍涂层(EBC)来提高其抗水氧侵蚀性能。GE 采用的典型 EBC 涂层结构如图 3 所示^[45], 主要包含 Si、铝硅酸锶钡 + 莫来石(BSAS + Mullite)和 BSAS 三层。Si 主要起到抗氧化的作用, 而 BSAS 则起到防止水蒸汽侵蚀的作用, 中间层为转换层, 用以调整 Si 结合层和 BSAS 的热膨胀失配。通过采用 EBC 涂层,

SiC/SiC 在高温燃气环境下的寿命从 5 000 h 提升到了 14 000 h^[46]。

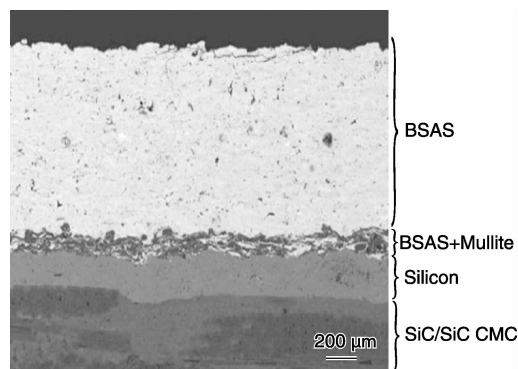


图 3 SiC/SiC 复合材料表面 EBC 涂层结构^[45]

Fig. 3 EBC coating on SiC/SiC substrate^[45]

目前提高复合材料在高温水氧环境下的服役寿命主要是依靠 EBC 涂层, 除利用 Si 掺杂的 BN 界面相代替 BN 界面相外, 尚未涉及到复合材料内部组分抗高温水氧性能的调控。相关氧化物体系在水蒸气中的稳定性研究表明, 在 B₂O₃-M_xO_y 系统中引入第三相氧化物, 如 BaO^[47]、Al₂O₃^[48]、MgO^[49]、SrO^[50] 等, 能显著降低 B₂O₃ 和 SiO₂ 的活度、提高玻璃相粘度, 减弱 B₂O₃ 和 SiO₂ 的挥发^[51]。基于此, 可将部分稀土氧化物引入到复合材料的基体结构中, 一方面提高基体氧化产生的玻璃相(如 B₂O₃ 和 B₂O₃-SiO₂)粘度, 提高 O₂ 扩散阻力; 另一方面, 降低玻璃相熔体各组分的活度, 进而在保证自愈愈合能力的同时提高其高温水氧环境下的抗氧化耐挥发性。从而改善 Si-B-C 基体高温水氧环境下抗氧化耐侵蚀性能、提高 SiC_f/Si-B-C 复合材料在燃气(高温水氧环境下)的使用寿命。

综上所述, 提高复合材料在高温应力氧化环境下的服役寿命, 需要调控各组分的成分, 减少材料内部缺陷, 提高比例极限应力, 调控裂纹扩展, 诱导裂纹在远离界面处(基体内部)扩展, 配合裂纹愈合机制进而阻隔氧气的扩散。

3 超高温陶瓷基复合材料的构建

陶瓷基复合材料的耐高温能力取决于基体和涂层组分以及氧化产物的性质, 通过基体和涂层超高温改性设计, 使烧蚀过程中材料表面氧化产物发生瞬时烧结, 或产生高熔点氧化产物增稠玻璃相效应, 是改善表面氧化层抗冲刷性与阻氧扩散能力, 提高材料耐温能力的有效途径。由于超高温陶瓷基复合材料的研究起步较晚, 大多数的研究集中在制备工艺调控和新方法探索方面, 本文超高温陶瓷基复合材料的构建主要围绕制备方法展开。

3.1 基体超高温改性

陶瓷基复合材料基体超高温改性可以通过有机先驱体浸渍裂解(PIP)、化学气相沉积(CVI)和反应熔渗(RMI)等方法来实现。

有机先驱体浸渍裂解主要是通过浸渍含有超高温粉体的浆料或超高温陶瓷先驱体进行基体致密化。前者普遍采用固相 ZrC 或 ZrB_2 粉体颗粒混合聚碳硅烷、二甲苯形成浆料进行浸渍,初步引入超高温陶瓷相,后续再通过 CVI-SiC、PIP-SiC 或 RMI-SiC 基体进行最终致密化^[52-54],该方法引入的超高温陶瓷相多集中在纤维束间大孔隙处,且含量相对较低。后者主是采用液相有机聚锆先驱体(PZC)^[55-58]或四叔丁醇锆(ZTB)/氧氯化锆和酚醛树脂^[59]形成的浆料浸渍至纤维预制体中,再高温分解形成 ZrC 陶瓷相,然而由于先驱体陶瓷产率较低,该方法需要进行多次循环浸渍分解过程,导致材料制备周期长、成本高,图 4 为典型有机先驱体浸渍裂解工艺制备的超高温陶瓷基复合材料的显微结构。

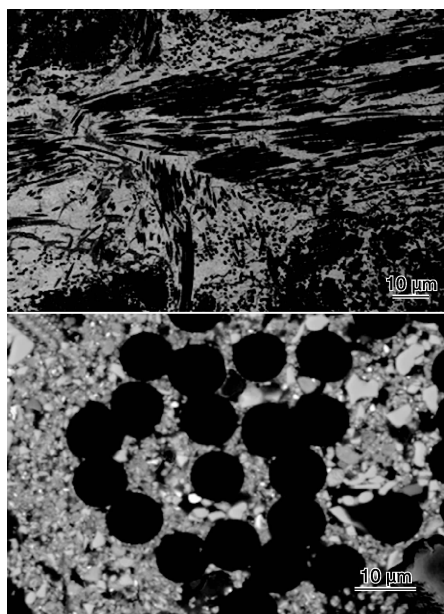


图 4 PIP 工艺制备 3D C/ZrC-ZrB₂-SiC 复合材料显微结构

Fig. 4 The microstructure of 3D C/ZrC-ZrB₂-SiC composite using PIP process

与有机先驱体浸渍相比,目前关于化学气相沉积工艺制备纤维增强超高温陶瓷相的报道相对较少,美国 GE 先进陶瓷公司前身-先进陶瓷集团(ACC)采用化学气相沉积工艺成功制备了 2D 和 3D C/HfC 复合材料^[60],但相关工艺涉及商业机密,未见公开报道。Patterson 等^[61]利用化学气相渗透制备了 C/HfC-TaC,陈等^[62]利用化学气相渗透制备了 C/TaC。中国科学院上海硅酸盐研究所开展了 CVI 工艺制备超高温陶瓷基体研究,图 5 为具有 HfC、

SiC 交替层状基体结构的 C/HfC-SiC 复合材料的显微结构,由于层状结构能有效偏转微裂纹,改善了材料力学性能;同时 C/HfC-SiC 复合材料中层状基体结构对纤维增强体形成多层保护,有效提高了材料耐超高温性能。

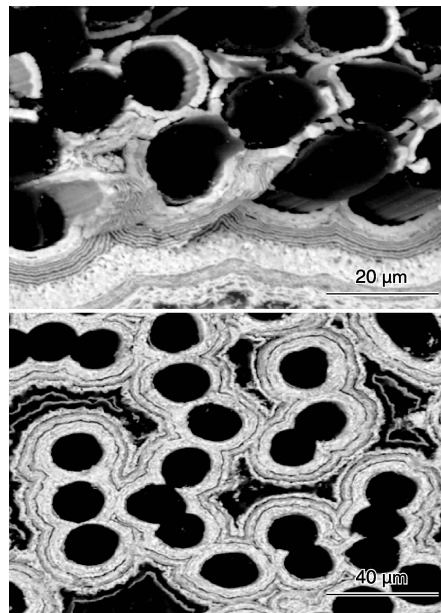


图 5 CVI 工艺制备 C/HfC-SiC 复合材料显微结构

Fig. 5 The microstructure of C/HfC-SiC composite fabricated by CVI process

反应熔渗工艺是目前制备超高温陶瓷基复合材料较为广泛的工艺。美国 Ultramet 公司已成功将该工艺应用于制备 C/ZrC 复合材料喷管。该方法主要通过 CVI 制备 C 基体或以酚醛树脂为碳源采用浸渍法制备具有多孔结构的 C/C 预成型体,再通过单质 Zr 或 Zr 合金(包括 Zr-Si 合金^[63-64]、Zr-Cu 合金^[65-66]等)高温熔融成液相,液相金属在毛细作用力下渗透到材料中与碳基体反应形成 ZrC 相。此外,为了进一步拓宽复合材料的应用温度范围,在材料满足抗烧蚀性能的基础上,向基体中引入硼化锆满足中低温区域材料的抗氧化性能需求,皮等^[67]在制备多孔 C/C 预成型时引入碳化硼相,再通过后续熔渗反应形成硼化锆。

研究表明,超高温陶瓷相的引入能有效改善 C/C 或 C/SiC 复合材料的耐高温性能,提高材料的服役温度上限,满足其在超高温氧化环境中的应用需求。随着研究的不断深入,超高温陶瓷基复合材料发展呈如下趋势:制备原料上,由最初的多种粉体烧结过渡到有机先驱体与粉体裂解、烧结,高陶瓷转化率的有机先驱体替代低陶瓷转化率的有机先驱体;制备工艺上,由固相烧结转变为液相烧结,制备温度逐渐降低,由单一工艺向复合工艺或开发新型工艺发展;后续处理上,开始尝试多种方

法和手段对基体进行致密化,比如放电等离子体烧结、原位生长纳米线等;性能表征上,由单一的力学性能、抗氧化性能和耐烧蚀性能表征开始追求一些热学性能、电学性能和磁学性能等表征;研究手段上,由单纯的从工艺实践指导逐渐过渡到理论模拟指导,利用计算机的模拟结果指导实验研究,且在实验结果分析上追求定量分析。

3.2 涂层超高温改性

涂层的超高温改性主要是指在 C/C、C/SiC 等材料表面施加的 SiC 涂层中,增加超高温陶瓷涂层组元,具体方法主要包括化学气相沉积、等离子体喷涂和浆料-原位反应烧结方法等方法。

化学气相沉积具有涂层组成结构可控、可应用于复杂形状构件的特点,成为制备超高温涂层最常用的方法。碳化物基超高温陶瓷涂层体系相对简单,HfC、ZrC 和 TaC 涂层的沉积均有相关报道^[68-70]。硼化物具有优良的中低温抗氧化性能,但体系相对复杂,目前尚未见公开的报道。中国科学院上海硅酸盐研究所经过大量的研究,成功实现硼化物涂层的可控制备,图 6 为 HfB₂-SiC 多层涂层的显微结构照片,成为少数掌握该核心制备技术的科研单位。

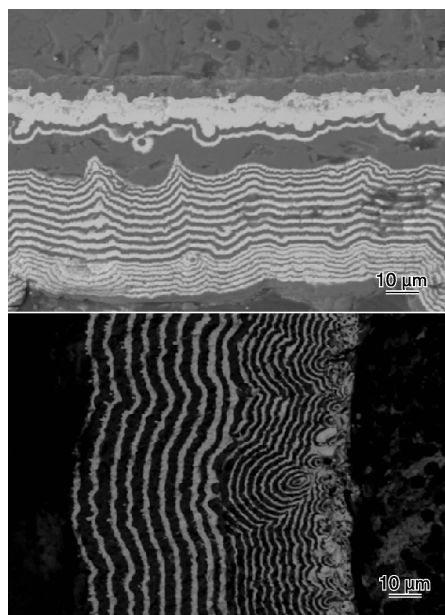


图 6 CVD 工艺制备的 HfB₂-SiC 多层涂层的显微结构照片

Fig. 6 The microstructure of multilayered HfB₂-SiC coating fabricated by CVD process

等离子体喷涂是另一常用的制备超高温涂层的方法。该工艺主要通过将喷涂粉体送入等离子体射流中加热至熔化或软化的状态,再随着等离子体射流高速喷射沉积到基材表面形成涂层。由于等离子体流温度很高,几乎可以熔化所有材料,因此非常适用于制备超高温陶瓷涂

层。国内包括上海硅酸盐研究所、西北工业大学等^[71-72]都进行了等离子体喷涂工艺制备超高温陶瓷涂层的研究。浆料-原位反应烧结方法又称包埋法,该工艺是将复合材料埋入到涂层体系的粉料中进行热处理,使得粉料在复合材料表面烧结或反应形成涂层。这种工艺虽然成本低,操作简单但表面残留粉体难以分离且涂层中含有未完全反应物,对涂层的高温性能存在一定的影响。

4 核用 SiC/SiC 陶瓷基复合材料的构建

SiC/SiC 陶瓷基复合材料优异的性能,将在未来核能系统中发挥重要作用。核用 SiC/SiC 材料的耐高温、抗辐照、耐腐蚀等性能取决于纤维、基体的纯度和高结晶度以及界面的组成,开发高质量的 SiC 纤维和陶瓷基复合材料新型制备工艺是实现 SiC/SiC 材料在新一代核能系统中应用的关键。

4.1 SiC 纤维和界面组成

SiC 纤维的高温稳定性和辐照稳定性是影响 SiC/SiC 复合材料在反应堆应用的关键因素之一。第一代 SiC 纤维与第二代 SiC 纤维中含有游离碳、氧等杂质,在高温条件下会发生不同程度的分解,同时在中子辐照过程中产生微晶重结晶、辐照氧化,使碳化硅纤维产生体积收缩,导致纤维与基体分离,从而降低材料力学性能。第 3 代纤维与 β -SiC 基本结构相近,在辐照过程中与基体发生同等程度的体积变化,避免了高温辐照过程中纤维与基体的剥离,辐照后复合材料的弯曲强度没有明显变化。因此,核用 SiC 纤维应具有近化学计量比(Si/C = 1:1)及高结晶度。

当 SiC/SiC 复合材料应用于核能系统时,材料不可避免受到中子辐照,此时界面作为材料性能至关重要的影响因素成为其中的薄弱环节。陶瓷基复合材料通常采用的 PyC、BN 和 (PyC/SiC)_n 界面,在中子辐照作用下将发生不同的变化。PyC 界面由于呈现各向异性特征,经中子辐照后不同方向会产生不同的体积收缩,从而影响材料性能。BN 界面由于具有较高的中子吸收截面,且 B(n, α) 热中子反应可生成氦气,在碳化硅颗粒边界处的氦泡会增加碳化硅的肿胀,并降低材料力学性能,不宜应用中子辐照环境中。(PyC/SiC)_n 界面的微结构稳定性与尺寸稳定性较强,是目前核用 SiC/SiC 复合材料最好的界面选择。

4.2 SiC 基体特性调控

目前,化学气相渗透(CVI)、有机先驱体浸渍-裂解(PIP)、反应熔渗(RMI)和纳米浸渍低共熔液相烧结(NITE)工艺均可用于制备 SiC/SiC 复合材料的 SiC 基体^[73-74],但是不同工艺获得的基体特性体现出较大的差

异。PIP 工艺制备的基体中存在 SiCO 无定形相、RMI 制备的 SiC 基体含有较多的游离硅, 使得 SiC 基体的辐照稳定性和耐腐蚀性较差。CVI、NITE 工艺可制备出纯度较高、结晶度较好的 SiC 基体。

NITE 工艺是在陶瓷液相烧结技术的基础上, 将 SiC 粉体和氧化物烧结助剂浸渍到 SiC 纤维预制体中, 再通过高温高压将基体烧结形成 SiC/SiC 复合材料。采用该工艺制备的复合材料密度可以达到理论密度的 95% 以上 (如图 7 所示), 接近液相烧结单相 SiC 陶瓷材料, 因而具有较高的气密性和良好的热力学性能。Hino 等^[75]研究表明通过 1 200 K、120 次热循环试验后发现, NITE-SiC/SiC 复合材料仍具有很好的气密性。但 NITE 工艺基于热压烧结, 难以制备大型复杂构件, 目前公开报道的仅有平板或管状 SiC/SiC 复合材料试样。此外, NITE 工艺制备复合材料时, SiC 基体晶界处会残留氧化物烧结助剂相, 这也会对 SiC/SiC 复合材料在核能系统中应用存在一定的影响。

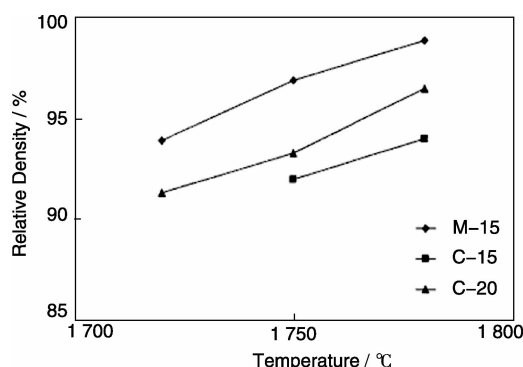


图 7 温度对相对密度影响的关系图: M-15 为 15 MPa 热压烧结单相 SiC 陶瓷, C-15 为 15 MPa 热压烧结 SiC/SiC 复合材料, C-20 为 20 MPa 热压烧结 SiC/SiC 复合材料^[73]

Fig. 7 Influence of temperature on relative density: (M-15) monolithic SiC hot-pressed under 15 MPa, (C-15) composites hot-pressed under 15 MPa, and (C-20) composites hot-pressed under 20 MPa^[73]

尽管 CVI 工艺制备温度相对较低, 但 CVI-SiC 基体具有高纯度、良好的结晶度和耐中子辐照稳定性, 并可研制出复杂形状、大尺寸、低活性的 SiC/SiC 复合材料, 目前已成为核用 SiC/SiC 复合材料制备的首选工艺。Tetsuji NODA 等^[76]计算了聚变堆中子辐照 SiC/SiC 复合材料感应的放射性, 结果表明 CVI 工艺的杂质含量最少, 由 Nicalon SiC 纤维研制的 SiC/SiC 的杂质浓度小于 9.8 ppm。Kishimoto H 等^[77]研究了 CVI-SiC/SiC 复合材料在高温离子辐照环境中的行为后发现, 1 273 K、100 dpa 双离子辐照环境中 CVI-SiC 基体体积仅膨胀 0.3%。但是, 由于工艺自身的特点, CVI 工艺制备材料需要较长的周

期且材料存在较高的气孔率, 一般大于 10%。

近几年, 我国在高性能 SiC 纤维的研究的制备方面取得了非常大的进展。厦门大学、国防科技大学、上海应用物理研究所和苏州赛力非陶瓷纤维有限公司都进行了低氧含量 SiC 纤维的研究, 利用不同的技术路线开发出低氧含量的 SiC 纤维, 其性能指标与日本的第二代纤维水平相当。随着我国高性能 SiC 纤维的不断发展, SiC/SiC 复合材料的制备研究已成为国内的研究热点。

5 结 语

陶瓷基复合材料在高推重比航空发动机、高超声速飞行器以及新一代核能系统具有广阔的应用前景, 是适用于极端服役环境的新型材料, 在世界范围内受到广泛关注。发达国家在一些领域的研究工作已取得了突破性进展, 部分产品已进入试用或实用阶段。而相对于发达国家而言, 我国陶瓷基复合材料的研究起步较晚, 虽然在陶瓷基复合材料的制备技术等领域取得了长足的进步, 但与世界先进水平相比仍存在较大的差距。因此, 从长远发展来看, 我国亟需针对极端服役环境的应用要求, 对材料进行专门设计, 构建具有长寿命陶瓷基复合材料、耐超高温陶瓷基复合材料和抗高温辐照陶瓷基复合材料, 并深入解析材料的服役行为和性能演变规律, 建立完善的陶瓷基复合材料性能评价体系及数据库。

参考文献 References

- [1] Naslain R. Design, Preparation and Properties of Non-oxide CMCs for Application in Engines and Nuclear Reactor: A Review [J]. *Composite Science and Technology*, 2004, 64: 155–170.
- [2] Naslain R. Processing of Non-Oxide Ceramic Matrix Composites: An Overview [J]. *Advance in Science and Technology*, 2006, 50: 64–74.
- [3] Lamouroux F, Bertrand S, Pailler R, et al. Oxidation Resistant Carbon-Fiber-Reinforced Ceramic-Matrix Composites [J]. *Composites Science and Technology*, 1999, 59(7): 1 073–1 085.
- [4] Naslain R, Guette A, Rebillat F, et al. Boron-Bearing Species in Ceramic Matrix Composites for Long-Term Aerospace Applications [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177: 449–450.
- [5] Filipuzzi L, Camus G, Naslain R. Oxidation Mechanisms and Kinetics of 1D-SiC/C/SiC Composite Materials: I, An Experimental Approach [J]. *Journal of American Ceramic Society*, 1994, 77(2): 459–466.
- [6] Zhu S, Mizuno M, Kagawa Y, et al. Monotonic Tension, Fatigue and Creep Behavior of SiC-Fiber Reinforced SiC-Matrix Composites: A Review [J]. *Composites Science and Technology*, 1999, 59: 833–851.
- [7] Rugges-Wrenn M B, Deapasse J, Chamerlain A L, et al. Fatigue Behavior of a Hi-NicalonTM/SiC-B4C Composite at 1 200 °C in Air [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2012, 534: 119–128.

- [8] Morscher G N, Ojard G, Miller R, *et al.* Tensile Creep and Fatigue of Sylramic-iBN Melt-Infiltrated SiC Composites: Retained Properties, Damage Development, and Failure Mechanisms [J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68: 3 305 – 3 313.
- [9] Corman G S, Luthra K L. Silicon Melt Infiltrated Ceramic Composites (HiPerComp™) [M]. *Handbook of Ceramic Composites*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004: 99 – 115.
- [10] Yang W, Araki H, Tang C, *et al.* Single-Crystal SiC Nanowires with a Thin Carbon Coating for Stronger and Tougher Ceramic Composites [J]. *Advanced materials*, 2005, 17: 1 519 – 1 523.
- [11] Yang W, Araki H, Tang C, *et al.* Fabrication In-situ SiC Nanowires/SiC Matrix Composite by Chemical Vapour Infiltration Process [J]. *Materials letters*, 2004, 58: 3 145 – 3 148.
- [12] Yang W, Araki H, Tang C, *et al.* The Effect of SiC Nanowires on the Flexural Properties of CVI-SiC/SiC Composites [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, 367 – 370: 708 – 712.
- [13] Kiyosh I S, Hiroki M, Osamu F, *et al.* Developing Interfacial Carbon-Boron-Silicon Coatings for Silicon Nitride Fiber Reinforced Composites for Improved Oxidation Resistance [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85(7) : 1 815 – 1 822.
- [14] Tong C Q, Cheng L F, Yin X W, *et al.* Oxidation Behavior of 2D C/SiC Composite Modified by SiB₄ Particles in Inter-Bundle Pores [J]. *Compos Sci Technol*, 2008, 68(3 – 4) : 602 – 607.
- [15] Wang Z, Ding Y, Wu B, *et al.* Microstructure Observation and Analysis of 3D Carbon Fiber Reinforced SiC-Based Composites Fabricated through Filler Enhanced Polymer Infiltration and Pyrolysis [J]. *Ceram Int*, 2012, 38: 535 – 540.
- [16] Wang Zhen (王震), Dong Shaoming (董绍明). 活性填料法制备 C_f/SiC-BN 复合材料[J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2009, 38: 541 – 543
- [17] Wang Z, Ding Y, Bin Wu, *et al.* Microstructure Observation and Analysis of 3D Carbon Fiber Reinforced SiC-Based Composites Fabricated through Filler Enhanced Polymer Infiltration and Pyrolysis [J]. *Ceram Int*, 2012, 38: 535 – 540
- [18] Ruggles Wrenn M B, Delapase J, Chamberlain A L, *et al.* Fatigue Behavior of Hi-Nicalon™/SiC-B₄C Composites at 1 200 °C in Air [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2012, 534: 119 – 128.
- [19] Christin, Francois. CMC Materials for Space and Aeronautical Applications [M]// *Ceramic matrix composite*, Weinheim: Walter Krenkel. 2008, 343 – 347.
- [20] Hu J, Dong S, Feng Q, *et al.* Tailoring Carbon Nanotube/Matrix Interface to Optimize Mechanical Properties of Multiscale Composites [J]. *Carbon*, 2014, 69: 621 – 625.
- [21] Hu J, Dong S, Zhang X, *et al.* Process and Mechanical Properties of Carbon/Carbon-Silicon Carbide Composites Reinforced with Carbon Nanotubes Grown In-situ [J]. *Composites: Part A*, 2013, 48: 73 – 81.
- [22] Hu J, Dong S, Wu B, *et al.* Mechanical and Thermal Properties of C_f/SiC Composites Reinforced with CNTs Grown In-situ [J]. *Ceram Int*, 2013, 39: 3 387 – 3 391.
- [23] Hu J, Dong S, Wu B, *et al.* Tailoring Carbon Fiber/Carbon Nanotubes Interface to Optimize Mechanical Properties of C_f-CNTs/SiC Composites [J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2014, 11 (2) : 207 – 217.
- [24] Zheng G, Mizuki H, Sano H, *et al.* CNT-PyC-SiC/SiC Double-Layer Oxidation-Protection Coating on C/C Composites [J]. *Carbon*, 2008, 46: 1 792 – 1 828.
- [25] Chu Y, Li H, Fu Q, *et al.* Oxidation Protection of C/C Composites with Multilayer Coating of SiC and Si + SiC + SiC Nanowires [J]. *Carbon*, 2012, 50: 1 280 – 1 288.
- [26] Chu Y, Li H, Fu Q, *et al.* Oxidation Protection of SiC-Coated C/C Composites by SiC Nanowire-Toughened CrSi₂-SiC-Si Coating [J]. *Corrosion Science*, 2012, 55: 393 – 400.
- [27] More K L, Ailey K S, Lowden R A, *et al.* Evaluating the Effect of Oxygen Content in BN Interfacial Coating on the Stability of SiC/BN/SiC Composites [J]. *Composites Part A*. 1999, 30: 463 – 470.
- [28] Jacques S, Jouanny I, Ledain O, *et al.* Nanoscale Multilayered and Porous Carbide Interphases Prepared by Pressure-Pulsed Reactive Chemical Vapor Deposition for Ceramic Composites [J]. *Applied Surface Science*. 2013, 275: 102 – 109.
- [29] Naslain R, Paillet R, Lamon J. Single- and Multilayered- Interphases in SiC/SiC Composites Exposed to Severe Environmental Conditions: An Overview [J]. *Int J Appl Technol*. 2010, 7(3) : 263 – 275.
- [30] Gregory N. Morscher, Hee Mann Yun, *et al.* Effect of a Boron Nitride Interphase that Debonds between the Interphase and the Matrix in SiC/SiC composites [J]. *J Am Ceram Soc*, 2004, 87 (1) : 104 – 112.
- [31] Jacques S, Lopez-Marure A, Vincent C, *et al.* SiC/SiC Composites with Structure-Graded BN Interphase [J]. *J Europ Ceram Soc*, 2000, 20: 1 929 – 1 938.
- [32] Ogbuji L. A Pervasive Mode of Oxidative Degradation in a SiC-SiC Composite [J]. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81 (11) : 2 777 – 2 784.
- [33] Brennan J J. Interfacial Characterization of a Slurry Cast Melt-Infiltrated SiC/SiC Ceramic-Matrix Composite [J]. *Acta mater*, 2000, 48: 4 619 – 4 628.
- [34] Viricelle J P, Goursat P, Bahloul-Hourlier D. Oxidation Behavior of a Boron Carbide Based Material in Dry and Wet Oxygen [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, 63: 507 – 515.
- [35] Quemard L, Rebillat F, Guette A, *et al.* Degradation Mechanisms of a SiC Fiber Reinforced Self-sealing Matrix Composite in Simulated Combustor Environments [J]. *J Euro Ceram Soc*, 2007, 27: 377 – 388.
- [36] Oplia E. Variation of the Oxidation Rate of Silicon Carbide with Water-Vapor Pressure [J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(3) : 625 – 636.
- [37] More K L, Tortorelli P F, Ferber M K, *et al.* Observation of Accelerated Silicon Carbide Recession by Oxidation at High Water-Vapor Pressure [J]. *J Am Ceram Soc*, 2000, 83(1) : 211 – 213.
- [38] Jacobon N, Famer S, Moore A, *et al.* High Temperature Oxidation of Boron Nitride: II. Boron Nitride Layers in Composites [J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(6) : 1 473 – 1 482.

- [39] Boike M, Hipert K, Muller F. Chemical Activities in B_2O_3 - SiO_2 Melts at 1 475 K [J]. *J Am Ceram Soc*, 1993, 76(111): 2 809 – 2 812.
- [40] Viricelle J P, Goursat P, Bahloul Hourlier D. Oxidation Behavior of a Multi-layered Ceramic-Matrix Composite (SiC)_f/($SiBC$)_m [J]. *Compos Sci Technol* 2001, 61: 607 – 614.
- [41] Quemard L, Rebillat F, Guette A, *et al.* Self-healing Mechanisms of a SiC Fiber Reinforced Multi-layered Ceramic Matrix Composite in High Pressure Stream Environments [J]. *J Euro Ceram Soc*, 2007, 27: 2 085 – 2 094.
- [42] Yang W, Zhang L, Cheng L, *et al.* Oxidation Behavior of C/ SiC Composite with CVD SiC - B_4C Coating in a Wet Oxygen Environment [J]. *Appl Compos Mater*, 2009, 16: 83 – 92.
- [43] Liu Y, Zhang L, Cheng L, *et al.* Preparatin and Oxidation Protection of CVD SiC/a - BC/SiC Coating for 3D C/ SiC Composites [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51: 820 – 826.
- [44] Cheng L, Xu Y, Zhang L, *et al.* Effect of Glass Sealing on the Oxidation Behavior of Three Dimensional C/ SiC Composites in Air [J]. *Carbon*, 2011, 39: 1 127 – 1 133.
- [45] Harry E Eaton, Gary D Linsey, Ellen Y Sun, *et al.* EBC Protection of SiC/SiC Composites in the Gas Turbine Combustion Environment-Continuing Evaluation and Refurbishment Considerations. [J]. *American Society of Machanical Engineers*, 2001, 1 – 8.
- [46] Gregory S Corman, Krishan L Luthra. Melt Infiltrated Ceramic Composites (Hiper Comp) for Gas Turbine Engine Applications [R]. 2006. 218 – 231.
- [47] Zhou J, Wang Q, Qin Z, *et al.* Activity Calculation Model for Ternary Slag System of Al_2O_3 - BaO - B_2O_3 [J]. *J Iron Steel Research, International*, 2013, 20(11): 46 – 50.
- [48] Nagai T, Ogasawara Y, Maeda M. Thermodynamic Measurement of ($Al_2O_3 + B_2O_3$) System by Double Knudsen Cell Mass Spectrometry [J]. *J Chem Thermodynamic*, 2009, 41: 1 292 – 1 296.
- [49] Stolyarova V L, Lopatin S I, Shugurov S M, *et al.* Thermodynamic Properties of Silicate Glass and Melts VII. System MgO - B_2O_3 - SiO_2 [J]. *Russian Journal of general chemistry*, 2010, 80(12): 2 405 – 2 413.
- [50] Shilov A L, Stolyarova V L. Simulation of Thermodynamic Properties of Borosilicate Melts Containing Alkaline-Earth Metal Oxides [J]. *Russian Journal of general chemistry*, 2010, 80(12): 2 414 – 2 424.
- [51] Zhang T, Fahrenholtz W G, Reis S T, *et al.* Borate Volatility from SOFC Sealing Glass [J]. *J Am Ceram Soc.*, 2008, 91(8): 2 564 – 2 569.
- [52] Wang Yi, Xu Yongdong, Wang Yiguang, *et al.* Effects of TaC Addition on the Ablation Resistance of C/ SiC [J]. *Materials Letters*, 2010 (64): 2 068 – 2 071.
- [53] Li Qinggang, Dong Shaoming, Wang Zhi, *et al.* Fabrication and Properties of 3-D C_f/ZrB_2 - ZrC - SiC Composites via Polymer Infiltration and Pyrolysis [J]. *Ceramics International*, 2013 (39): 5 937 – 5 941.
- [54] Chen Jie, Wang Yiguang, Cheng Laifei, *et al.* Thermal Diffusivity of Three-Dimensional Needled C/ SiC -TaC Composites [J]. *Ceramics International*, 2011 (37): 3 095 – 3 099.
- [55] Li Qinggang, Dong Shaoming, Wang Zhen, *et al.* Fabrication and Properties of 3 – D Cf/SiC - ZrC Composites, Using ZrC Precursor and Polycarbosilane [J]. *J Am Ceram Soc*, 2012 (95): 1 216 – 1 219.
- [56] Li Qinggang, Zhou Haijun, Dong Shaoming, *et al.* Fabrication of a ZrC - SiC Matrix for Ceramic Matrix Composites and Its Properties [J]. *Ceramics International*, 2012(38): 4 379 – 4 384.
- [57] Xie Jing, Li Kezhi, Li Hejun, *et al.* Ablation Behavior and Mechanism of C/ C - ZrC - SiC Composites under an Oxyacetylene Torch at 3 000 °C [J]. *Ceramics International*, 2013 (39): 4 171 – 4 178.
- [58] Li Qinggang, Zhou Haijun, Dong Shaoming, *et al.* Fabrication and Comparison of 3D Cf/ZrC - SiC Composites Using ZrC Particles/Polycarbosilane and ZrC Precursor/Polycarbosilane [J]. *Ceramics International*, 2012 (38): 5 271 – 5 275.
- [59] Yan Chunlei, Liu Rongjun, Cao Yingbin, *et al.* Preparation and Properties of 3D Needle – Punched C/ ZrC – SiC Composites by Polymer Infiltration and Pyrolysis Process [J]. *Ceramics International*, 2014(40): 1 0961 – 1 0970.
- [60] Sayir A. Carbon Fiber Reinforced Hafnium Carbide Composite [J]. *Journal of Materials Science*, 2004 (39): 5 995 – 6 003.
- [61] Patterson M C L, He S, Fehrenbacher L L, *et al.* Advanced HfC-TaC Oxidation Resistant Composite Rocket Thruster [J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 1996 (11): 367 – 379.
- [62] Chen Zhaoke (陈招科), Xiong Xiang (熊翔), Li Guodong (李国栋). 碳纤维增强 TaC 基复合材料的力学性能和氧化行为 [J], *Chinese Journal of Materials Research* (材料研究学报), 2010(24): 201 – 207.
- [63] Wang Yiguang, Zhu Xiaojuan, Zhang Litong, *et al.* C/ C - SiC - ZrC Composites Fabricated by Reactive Melt Infiltration with SiO . 87ZrO. 13 Alloy [J]. *Ceramics International*, 2012(38): 4 337 – 4 343.
- [64] Zou L, Wali N, Yang J, *et al.* Microstructural Development of a Cf/ZrC Composite Manufactured by Reactive Melt Infiltration [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2010 (30): 1 527 – 1 535.
- [65] Zhu Yulin, Wang Song, Chen Hongmei, *et al.* Fabrication and Characterization of 3-D Cf/ZrC Composites by Low-Temperature Liquid Metal Infiltration [J]. *Composites: Part B*, 2014(56): 756 – 761.
- [66] Zhu Yulin, Wang Song, Chen Hongmei, *et al.* Microstructure and Mechanical Properties of C_f/ZrC Composites Fabricated by Reactive Melt Infiltration at Relatively Low Temperature [J]. *Ceramics International*, 2013(39): 9 085 – 9 089.
- [67] Pi Huilong, Fan Shangwu, Wang Yiguang. C/ SiC - ZrB_2 - ZrC Composites Fabricated by Reactive Melt Infiltration with $ZrSi_2$ Alloy [J]. *Ceramics International*, 2012(38): 6 541 – 6 548.
- [68] Sun wei, Xiong xiang, Huang baiyun, *et al.* ZrC Ablation Protective Coating for Carbon/Carbon Composites [J]. *Carbon*, 2009 (47): 3 368 – 3 371.
- [69] Wang Yalei, Xiong Xiang, Li Guodong, *et al.* Ablation Behavior of HfC Protective Coatings for Carbon/Carbon Composites in an Ox-

- yacetylene Combustion Flame[J]. *Corrosion Science*, 2012(65): 547 – 555.
- [70] Wang yongjie, Li hejun, Fu qianggang, *et al.* Ablative Property of HfC-Based Multilayer Coating for C/C Composites under Oxyacetylene Torch[J]. *Applied Surface Science*, 2011(257): 4 760 – 4 763.
- [71] Niu Yaran, Wang Hongyan, Li hong, *et al.* Dense $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ Composite Coating Fabricated by Low Pressure Plasma Spray (LPPS)[J]. *Ceramics International*, 2013(39): 9 773 – 9 777.
- [72] Wu Heng, Li Hejun, Fu Qiangang, *et al.* Microstructures and Resistance of ZrC Coating for SiC-Coated Carbon/Carbon Composites Prepared by Supersonic Plasma Spraying[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011(20): 1 286 – 1 291.
- [73] Dong S, Katoh Y, Kohyama A. Preparation of SiC/SiC Composites by Hot Pressing, Using Tyranno-SA Fiber as Reinforcement [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86 (1): 26 – 32.
- [74] Dong S, Katoh Y, Kohyama A. Processing Optimization and Mechanical Evaluation of Hot Pressed 2D Tyranno-SA/SiC Composites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23 (8): 1 223 – 1 231.
- [75] Hino T, Hayashishita E, Kohyama A, *et al.* Helium Gas Permeability of SiC/SiC Composite After Heat Cycles [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, (367 – 370): 736 – 741.
- [76] Tetsuji Noda, Mitsutane Fujita, Hiroshi Araki, *et al.* Effect of Nuclear Data and Impurities on the Evaluation of Induced Activity of CVI SiC_f/SiC Composites [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2002, (61 – 62): 711 – 716.
- [77] Kishimoto H, Katoh Y, Kohyama A. Microstructural Stability of SiC and SiC/SiC Composites under High Temperature Irradiation Environment [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, (307 – 311): 1 130 – 1 134.

(编辑 盖少飞)