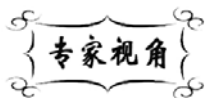


中图分类号: V250.1
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 05-0311-80
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.07.001



空天飞行器用热防护陶瓷材料

陈玉峰¹, 洪长青², 胡成龙³, 胡平², 李伶⁴, 刘家臣⁵, 刘玲⁶,
龙东辉⁷, 邱海鹏⁸, 汤素芳³, 张幸红², 周长灵⁴, 周延春⁹, 朱时珍⁶

¹ 中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024

² 哈尔滨工业大学 复合材料研究所, 哈尔滨 150001

³ 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

⁴ 山东工业陶瓷研究设计院, 山东淄博 255000

⁵ 天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300072

⁶ 北京理工大学 材料学院, 北京 100081

⁷ 华东理工大学 化工学院, 上海 200237

⁸ 中航复合材料有限责任公司, 北京 100130

⁹ 航天材料及工艺研究所, 北京 100076

摘要: 拓展现有热防护系统及相关热防护材料的耐极端环境能力、探索新的热防护材料体系是发展高超声速飞行器和空天飞行器的关键技术之一。本文在对空天飞行器用热防护材料的基本需求以及热防护材料的发展历史进行简要的介绍上, 着重对陶瓷基热防护材料的研究历史及现状进行了全方位回顾, 并提出了今后的发展方向, 以期为未来进一步发展更加高效、可靠的热防护材料提供参考。

关键词: 空天飞行器; 热防护材料; 陶瓷

收稿日期: 2017-07-10

收到修改稿日期: 2017-08-22

基金项目: 国家杰出青年基金 (51525201); 国家自然科学基金航天先进制造技术研究联合基金重点项目 (U1537204); 国家自然科学基金 (51372164, 51572298, 51472176, 51672187); 国家XXX重大科技工程 (GFZX0101040103, GFZX0101040302); 中国科学院青年创新促进会 (2014171)。

第一作者: 所有作者对本文做出了同等重要的作用, 为并列第一作者。署名时按姓名拼音排序。

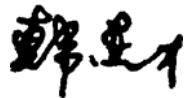
通讯作者: 周延春 (1962 -), 男, 辽宁黑山人, 教授。E-mail: yczhou@imr.ac.cn。

序

热防护系统和热防护材料是发展和保障高超声速飞行器和可重复使用飞行器在极端环境下安全服役的基石。为了提高飞行器的生存能力,突破热防护的“新热障”问题,高效热防护系统和热防护材料必须提高抗极端服役环境能力,满足飞行器热防护系统的耐温性、耐久性和可靠性需求。近年来,随着相关航天和军事需求的快速发展,热防护系统和热防护材料的研究及应用获得了极大进步,并逐步成为相对独立并不断壮大的研究领域。

本文回顾了热防护技术和热防护材料的发展历史,然后根据新型高超声速飞行器和空天飞机发展对热防护材料的挑战和需求,重点介绍了陶瓷热防护材料包括超高温陶瓷、纤维增韧超高温陶瓷基复合材料、大面积隔热材料、防隔热涂层、高温热密封材料的发展现状。在对空天飞行器用热防护材料的历史及现状进行全方位的综合评述的基础上,提出了热防护材料的发展方向,以期为未来进一步发展更加高效、可靠的热防护材料提供参考。

本文所有作者均长期从事热防护系统和热防护材料的基础和应用研究,在相关热防护基础理论、材料设计、制备工艺、结构表征、性能调控以及应用开发等方面做了大量工作,以十余年的研究成果为基础,同时融合国际上热防护材料的最新研究进展,撰写了较系统全面的“空天飞行器用热防护陶瓷材料”长文综述,对从事本领域研究的读者有很好的参考价值,在这里也希望我国的热防护系统和热防护材料技术研究再迈上一个新台阶。



韩杰才

哈尔滨工业大学教授、中国科学院院士

2017年8月30日于哈尔滨

前言

1 热防护技术发展历史

- 1.1 激波防热及热沉防热
- 1.2 烧蚀防热
- 1.3 可重复使用热防护系统
- 1.4 新型可重复使用热防护材料

2 超高温陶瓷及其复合材料

- 2.1 UHTCs 防热材料体系的设计
- 2.2 UHTCs 的制备
- 2.3 UHTCs 的力学性能和抗热冲击性能
- 2.4 UHTCs 的抗氧化烧蚀性能

3 碳纤维增强超高温陶瓷基复合材料

- 3.1 材料制备
- 3.2 推进系统用难熔金属碳化物改性 C/C 复合材料
- 3.3 飞行器用难熔金属碳化物改性 C/SiC 复合材料
- 3.4 碳纤维增强碳化物超高温陶瓷复合材料
- 3.5 多功能碳纤维增强 UHTC 基复合材料的设计
- 3.6 发展方向

4 大面积隔热材料

- 4.1 陶瓷纤维刚性隔热瓦
- 4.2 陶瓷纤维柔性隔热毡

5 冲压发动机被动热防护多层隔热材料

- 5.1 冲压发动机的热防护
- 5.2 冲压发动机用多层隔热材料的设计
- 5.3 冲压发动机用隔热材料的种类及制备

6 防隔热涂层

- 6.1 抗氧化烧蚀涂层的功能要求与结构设计
- 6.2 抗氧化烧蚀涂层体系
- 6.3 高发射隔热涂层设计要求
- 6.4 陶瓷纤维刚性隔热瓦表面涂层体系
- 6.5 陶瓷纤维柔性隔热毡表面涂层体系
- 6.6 防隔热涂层的制备技术
- 6.7 发展方向

7 高温热密封材料

- 7.1 高温胶粘剂
- 7.2 高温静态密封材料
- 7.3 高温动态密封组件
- 7.4 发展方向

8 结束语

致谢

参考文献

空天飞行器是指能够飞行在临近空间或空间执行特定任务并能长时间驻留的飞行器,是实现快速远程输送、精确打击、远程实时侦查、持久高空监视、情报搜集和通信中继等任务最为有效的手段^[1]。典型的空天飞行器可以分为三类(图1):可重复使用轨道机动式(Single Stage to Orbit, SSTO; Two Stage to Orbit, TSTO)、高超声速助推滑翔式(Hypersonic Technology Vehicle, HTV)和高超声速巡航式(Hypersonic Cruise Vehicle, HCV)。这些飞行器的飞行速度一般均达到5倍音速以上,因而也被称为超高速飞行器,是未来航天航空技术新的制高点,具有战略性、前瞻性、标志性和带动性。近年来,临近空间特殊的战略价值已经受到许多国家的重视,高超声速飞行器也成为各国近期竞相研究的热点。美国、俄罗斯、欧洲、韩国、日本、以色列等国家和地区都投入了大量经费并制定了一系列研究计划,积极开展高超声速飞行器的研制。从总体上看,目前高超声速飞行器仍处于关键技术的攻关和演示验证阶段。

热防护系统(Thermal Protection System, TPS)是研制和保障空天飞行器在极端环境下安全服役最为关键的技术之一^[2,3]。飞行器在高速进入大气层的过程中,气流会在飞行器的外表面形成一个激波层。高速气流在流经该激波层时受到压缩,导致大量动能转化为热能,并使得气流温度急剧升高。当激波层内部分气体传递至飞行器表面时,与飞行器表面产生剪切力和内粘性,从而导致这部分气体温度进一步

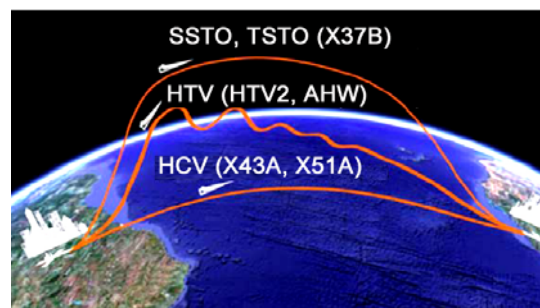


图1 几类典型的空天飞行器
Figure 1 Several typical aerospace vehicle

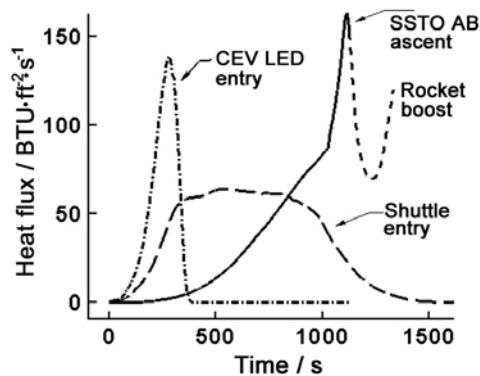


图2 直径为1英寸的球体在三种不同轨道飞行器上表面热流密度与时间的关系

Figure 2 Heating on a reference one-inch diameter sphere for three different trajectories

第二种为单级轨道吸气式飞行器上升阶段,第三种为航天飞机轨道器下降过程。从图中可以看出,在第一种情况下,球体表面热流在很短的时间内就能达到最大值;而在第三种情况下,较长时间内球体表面仍保持着最大的热流密度。TPS的主要功能便是控制进入飞行器的热流,使底层主体结构维持在所允许的温度范围内^[2,3]。

近十年来,高超声速技术研究如火如荼地进行,尽管在取得重大突破的同时,还在部分相关型号上获得飞行演示验证,但满足新型飞行器构型和轨道要求的“新热障”问题仍然是一个难以回避的重大问题。空间、临近空间和大气层内长时间高超声速滑翔/巡航/轨道机动飞行,是目前多种新型空天飞行器发展的热点和未来发展趋势,飞行速度的提高和机动能力的提升促使许多传统热防护系统观念发生了改变^[5]。尤其是近年来,随着载人航天、登月与深空探测、高超声速飞行器、重复使用运载器、空间机动飞行器等航天科技发展与航天工程的实施,对防热复合材料又提出了全新、更加可靠的技术要求,为热防护材料的发展提供了前所未有的机遇和挑战^[6,7]。现有防热材料体系在高温物理化学稳定性、能量耗散效率以及有效服役时间等方面都存在诸多不足,已成为新型飞行器研制中关键性的制约因素之一。拓展现有热防护系统及相关热防护材料的耐极端环境能力、探索新的热防护材料体系成为发展高超声速飞行器和空天飞行器技术的迫切需求。

本文在对空天飞行器用热防护材料的历史及现状进行全方位的综合评述的基础上,提出了热防护材料的发展方向,以期对未来进一步发展更加高效、可靠的热防护材料提供参考。

1 热防护技术发展历史

飞行器热防护的主要途径有两种:一是减少来流的气动加热;二是设法吸收或耗散这种热量。

1.1 激波防热及热沉防热

最早采用的一种热防护技术是基于钝头的激波防热技术,它是借助于第一种途径来实现防热作用的。在导弹发展初期,弹头设计通常经验性地倾向于“长型针状”设计,但这种气动外形不能满足导弹增程的发展要求。风洞测试表明这种弹头根本承受不了巨大的气动加热作用。1952年,NASA Ames研究所的Allen等人研究发现采用钝型弹头能够提供较厚激波层,利用这层激波可以耗散大量的能量并实现导弹自身快速减速,从而减少作用于导弹表面的气动加热作用^[4]。目前,钝头防热设计已经很少应用于现代导弹中,但本文后面将提到,这一设计思想在载人航天、空间探测领域仍有

提高。这部分气体所处的区域被称为边界层。由于边界层内气体温度远高于飞行器表面,因此边界层内的气体与飞行器表面将产生对流传热作用,并导致飞行器表面温度升高,这就是所谓的气动加热,即高速空气绕流飞行器所产生的加热行为^[4]。由于气动加热作用本质上是一种动能向热能的转化,因此该作用产生的热流密度与飞行器速度密切相关。飞行器表面的热流密度近似随飞行速度的三次方快速增长,并与大气密度成正比关系。

图2所示为直径1 inch (2.5 cm) 的球体在三种不同轨道飞行器上表面热流随温度的变化关系。第一种为载人航天飞行器近地轨道载入,第

广泛的应用。

尽管激波防热钝头技术中激波耗散能够大幅降低来流的气动加热作用,但是仍然有部分热量进入界面层并传递至飞行器的表面。为了解决这一问题,美国在发展洲际导弹的初期,提出了基于吸热原理的“热沉”技术。热沉技术是利用一个大质量的高热导高热容材料快速转移并吸收飞行器表面的热量,以防止飞行器表面材料熔化。美国的宇宙神、大力神 I 型洲际导弹以及雷神中程导弹初期均使用了 MK1 和 MK2 热沉式钝卵型防热弹头,这类弹头选用的材料是具有高热容量的金属 (如钨、钼、铜等)。但是,由于吸热量不够大且较为笨重,尤其是在牺牲再入速度、命中精度和有效载荷的前提下达到防热目的,这类弹头很快就被淘汰了^[8]。之后,类似的技术还曾应用于水星飞行器。

1.2 烧蚀防热

烧蚀防热技术的出现可以看成是在根本克服高速飞行器气动加热问题方面开辟出的一条具有革命性的全新技术途径。烧蚀防热是指在热流环境中,防热材料能够发生分解、熔化、升华等多种吸收热能的物理化学变化,通过材料自身的质量损失消耗带走大量热量,以达到阻止热流传入结构内部的目的 (图 3)^[9]。

烧蚀防热材料按烧蚀机理可以分为升华型、熔化型和碳化型三类^[10]。升华型烧蚀防

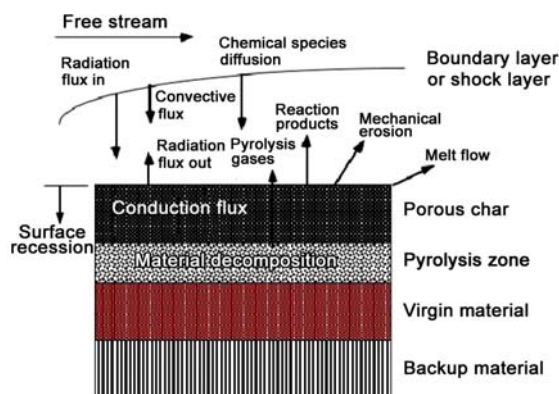


图 3 烧蚀类热防护材料的能量调节机制
Figure 3 Energy accommodation mechanism of ablative TPS materials

补充材料 A

X37B 轨道试验飞行器

为了降低飞行器天地往返运输系统运输费用、缩短研制周期,美国早在上世纪就开始致力于研制下一代高可靠、快速响应的空天飞机式可重复使用航天器,其中典型的代表是 X-37B 轨道试验飞行器。X-37B 作为验证可重复使用航天器技术的关键项目,研制和试验进展一直受到全球的高度关注。X-37B 在继承航天飞机热防护方案基础上 2010 年首飞在轨飞行 220 天,历经四次成功发射、在轨服役和自主返回。2015 年发射的最长在轨服役时间达到 718 天。美国将 X-37B 定义为高可靠性、可重复使用的无人太空试验平台的验证项目,它的科学任务是突破大气层后围绕地球近地轨道飞行,经过飞行试验测试后,自动再入大气层、水平着陆。它的核心要求是可重复使用性、超强机动性和快速响应性。因此其热防护系统的关键是解决局部高热流区非烧蚀热防护问题和研制轻质的耐高温非烧蚀防热材料。



图 A1 美国 X-37B 轨道试验飞行器
Figure A1 The US X-37B space plane in orbit

热材料主要是利用高温升华吸收热量,代表性材料包括聚四氟乙烯、石墨、C/C 复合材料等;其中石墨和 C/C 复合材料又是具有高辐射率的材料,因此在升华前还有强烈的辐射散热作用。熔化型烧蚀防热材料主要是利用材料在高温下熔化吸收热量,并进一步利用熔融的液态层来阻挡热流,其代表性材料为石英和玻璃类材料。碳化型烧蚀防热材料则主要是借助于高分子材料的高温碳化吸收热量,并进一步利用其形成的碳化层辐射散热和阻塞热流。纤维增强酚醛树脂基复合材料即属于碳化型烧蚀防热材料。

烧蚀现象首先由美国陆军导弹局在 1955 年

发现^[10]: 玻璃纤维增强的三聚氰胺树脂在温度高达 2570°C 的火箭燃气作用下, 表面层被燃气冲刷分层, 而距表面 6.4 mm 以下的部位材料却完好无缺。这一发现就是烧蚀耐热技术的前导。这项意义重大的工作为今日超音速飞行、宇宙航行、化学火箭发动机等技术扫清热障碍奠定了基础。

烧蚀耐热材料的首次应用是在 1956 年。当时 GE 公司将模压尼龙纤维布增强酚醛基复合材料成功应用于大力神 I 导弹上的 MK3 弹头, 实现了轻质、中等弹头系数导弹弹头的热防护。上世纪 60 年代末, 美国空军计划研制用于高性能战略再入弹头热防护的碳纤维增强碳-碳复合材料。经过近十年的努力, 美国 AVCO 公司先后研制出了 Mod3 碳-碳弹头材料和细编穿刺织物的弹头材料, 美国纤维公司研制出了三向细编弹头材料, 美国桑迪亚实验室研制出两种全尺寸碳-碳复合材料。此后, 在经历了以高硅氧/酚醛为代表的第一阶段发展, 及以碳/酚醛和先进斜缠碳/酚醛、3D 碳/酚醛为代表的第三阶段发展之后, 逐步实现了低烧蚀速率和烧蚀形貌控制, 目前大范围应用于导弹弹头、方向舵、发动机喷管以及航天器等高速飞行器 (或部件) 的表面热防护系统中。而在载人飞船和深空探测方面, 烧蚀耐热材料也从“阿波罗”登月飞船的 AVCOAT 蜂窝结构材料 (密度 0.55 g/cm³ 左右) 发展到了更低密度的 PICA 材料 (密度 0.27 g/cm³)^[11,12]。

从烧蚀材料的发展趋势来看, 材料的防隔热性能越来越高, 密度越来越低。当前, 发展先进的中低密度碳/酚醛材料如 PICA、Phencarb、BPA 以及中高密度 3D Woven 碳/酚醛复合材料, 代表了烧蚀耐热材料的重要方向。

1.3 可重复使用热防护系统

到了 20 世纪 60 年代末, 在“阿波罗”飞船登月之后, 美国提出天地往返可重复使用飞行器概念。航天飞机是再入技术与飞机技术的巧妙结合, 是航天运输系统由一次性使用向可重复使用的过

补充材料 B

PICA 故事

PICA (Phenolic Impregnated Carbon Ablator) 的中文名称为酚醛浸渍碳烧蚀材料, 是 NASA 星际探索项目中最重要热防护材料之一。这是一种通过烧蚀来实现热防护的材料, 主要成分包括酚醛和碳材两部分。相对于由碳和酚醛组成的最常见的碳/酚醛 (Carbon Phenolic) 复合材料而言, PICA 的密度要低很多, 通常在 0.25 g/cm³ ~ 0.6 g/cm³ 之间。PICA 的烧蚀过程大致可分为三个阶段: 第一阶段发生在热流条件为 425 W/cm² ~ 570 W/cm² 范围, 烧蚀性能主要受氧化速率所控制, 烧蚀量也主要由氧化引起, 烧蚀量随着压力的升高而增大。第二阶段发生在热流为 570 W/cm² ~ 1900 W/cm² 范围, 材料的烧蚀受到扩散控制, 材料的散热主要通过表面辐射实现, 材料的烧蚀量反而随着压力的增加而有所降低。第三阶段发生在热流为 2000 W/cm² 以上, 材料的烧蚀机理主要受到碳的升华控制, 这个阶段材料的表面温度非常高, 材料中的碳直接发生升华反应, 从而导致材料的耐热效率提高。

PICA 材料的首次应用是被选为 NASA 的行星间宇宙飞船星尘号返回舱的底部热防护系统材料, 用于保护返回舱在再入地球的过程中安全着陆。星尘号于 1999 年 2 月 9 日发射升空, 旅程达到 46 亿公里, 2006 年 1 月 15 日返回舱在美国犹他州着陆。星尘号返回舱是当初再入速度最快的飞行器 (135 km 高度再入速度 12.4 km/s), 在 110 s 的时间内飞船速度便从 36 马赫数降低到了亚声速, 返回的过程中舱体表面的最高温度超过 2900°C。

PICA 的另一个应用便是 NASA 的新一代核动力火星探测车火星科学实验室 (好奇心号) 的底部热防护系统材料。它于 2011 年 11 月 26 日发射, 2012 年 8 月 6 日着陆在火星表面的盖尔陨石坑。在着陆的过程中, 主要是直径达 4.5 m 的底部热防护系统来直接承受气动加热, 该系统是当时太空飞行器中最大的热防护系统。探测器在进入火星大气层时速度从 5.8 km/s 的速度减速到 470 m/s, 整个穿过火星大气层的过程中飞行器表面最高温度可达 2090°C。(改编自《航天先进结构资讯》20161102 期, 原作者: 李 林)

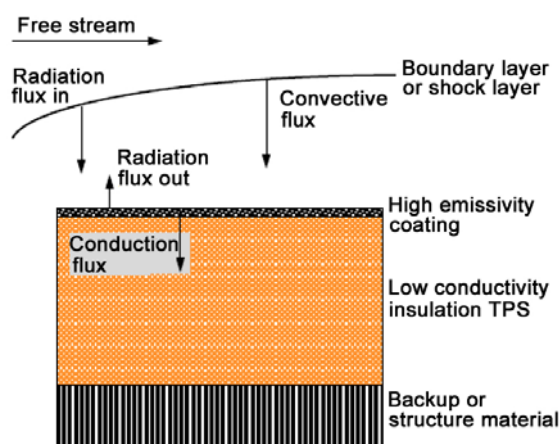


图 4 可重复使用热防护材料能量调节机理
Figure 4 Energy accommodation mechanism of reusable TPS materials

渡^[13,14]。传统的烧蚀热防护是以牺牲耐热材料的质量损失换取防热的效果。对于可重复使用的航天飞机的热防护要求,烧蚀热防护显然已无能为力。于是,可重复使用热防护技术应运而生。

一般来说,可重复使用热防护材料仅用于相对缓和的进入环境,其能量调节机理如图 4 所示。外部热量到达材料表面时,通过再辐射和对流将大部分热量从表面辐射出去,仅有极小部分热量到达材料内部^[15,16]。因此,可重复使用的热防护材料表面应具有较高的辐射率(最大限度的将热量再辐射出去)和较低的表面催化效率(通过抑制表面已分离边界层物质的再结合来最大限度的减小热传导)。

航天飞机使用的可重复使用热防护系统防热结构主要有薄壳式防热结构和陶瓷防热结构两大类^[17]。其中,薄壳材料主要包括 C/C, C/Si, SiC/SiC 等复合材料,这些材料具有很高的热稳定性、化学惰性、抗热震和抗辐射性,而且强度很高。在美国航天飞机机头锥帽和机翼前缘使用的就是碳纤维增强 C/C 材料(RCC),其使用温度高达 1650°C。

陶瓷热防护结构则分为刚性陶瓷隔热瓦和柔性隔热毡两大类^[18,19]。

刚性防热瓦防热结构形式由外部涂层、防热瓦、应变隔离垫和室温固化硅胶组成(图 5)。防热瓦表面有辐射涂层。由于防热瓦材料疏松轻质的特点,无法用机械连接方法与机体内部结构相连接,因此陶瓷防热瓦结构一般用固化硅胶粘接。考虑到机械载荷由机身结构承受,防热瓦不允许承受变形,因此用应变隔离垫连接防热瓦与主结构,消除形变的传递。此外,防热瓦的材料与铝合金的热膨胀系数相差很大,飞行器再入过程中两者之间会产生很大的温差,因此防热瓦之间需要留有适当的缝隙,防热瓦与机体内部结构之间的连接也必须有足够的弹性来协调防热瓦与结构的变形。

与其它防热结构相比,刚性陶瓷防热瓦有很多缺点,如脆性、吸水、在高温下收缩、维修困难等,但由于这种防热系统的技术比较成熟,飞行经验多,在较高温区有一定的优势^[20]。刚性陶瓷防热材料的发展已经经历了三代:第一代是以 LI-900(密度 0.141 g/cm³)和 LI-2200(密度 0.352 g/cm³)为代表的全氧化硅纤维型可重复使用表面隔热材料^[21];第二代为氧化硅纤维 + 氧化铝纤维型纤维耐火复合隔热材料(Fibrous Refractory Composite Insulation, FRCI)(密度 0.128 g/cm³ ~ 0.8 g/cm³)^[22];第

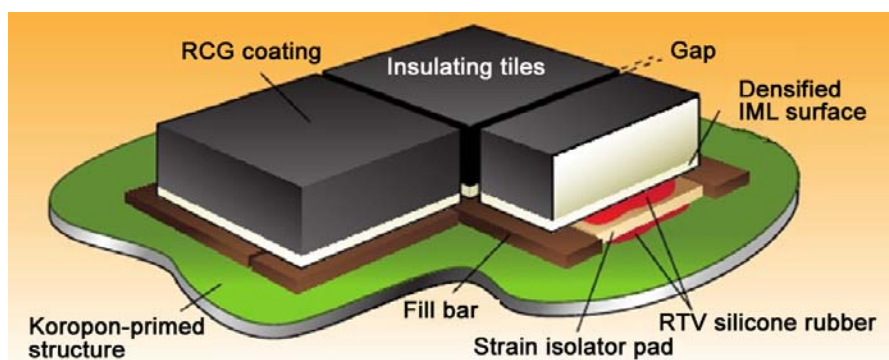


图 5 刚性隔热瓦的典型拼装形式
Figure 5 Typical installation configuration of rigid insulation tiles

三代陶瓷隔热瓦为氧化硅纤维 + 氧化铝纤维 + 硼硅酸纤维型氧化铝增强热屏蔽隔热材料 (Alumina Enhanced Thermal Barrier, AETB), 其重复使用温度 1530°C [23]。

柔性毡隔热结构与刚性隔热瓦隔热结构相比有很多优点 [13], 包括重量轻, 尤其适于低或中等工作温度的飞行器; 容易弯曲, 与内部冷结构的变形不协调而产生的应力较小, 不需要考虑热匹配问题; 对于检查维修和制造安装等方面都有很多便利之处, 可避免很多问题。柔性隔热毡的尺寸相比于刚性隔热瓦要大很多, 不需要应变隔离垫就可以直接粘接到蒙皮上。美国“哥伦比亚”号航天飞机在较低温度区 (< 550°C) 就采用了柔性陶瓷隔热毡。最早使用的材料为尼龙毡或芳纶毡, 使用温度 370°C。后期 NASA 又相继研制了 AFRSI (Advanced Flexible Reusable Surface Insulation) [24]、TABI (Tailorable Advanced Blanket Insulation) [25] 和 CFBI (Composite Flexible Blanket Insulation) [26] 等多种柔性陶瓷隔热结构。从其优点和目前的应用及发展趋势看, 柔性陶瓷隔热结构在未来先进航天/空天飞机上将大有作为 [27]。

自从刚性陶瓷隔热瓦及柔性陶瓷隔热毡应用于美国航天飞机轨道器以来, 研究人员从材料本身及结构设计两方面对陶瓷复合材料隔热系统进行改良。特别是研究人员从陶瓷隔热系统的结构设计出发, 研制了如盖/面板式隔热结构、壳式隔热瓦、多元陶瓷复合隔热结构等新形式的隔热结构, 将各种材料结合起来综合利用, 充分的发挥各种材料的作用。另外, 两种或多种低密度材料综合利用不但可以提高隔热系统的耐高温和抗破坏能力, 而且比仅使用一种材料质量更轻。这种思想开拓了设计者的思路, 可以从已有的材料出发通过合理的设计达到更优的隔热效果。

1.4 新型可重复使用热防护材料

随着高超声速飞行器飞行速度不断提高, 服役环境越来越恶劣, 飞行器的热防护问题也日益复杂。对于可重复使用的新型热防护系统及材料来说, 提高材料的最高使用温度和表面热辐射率、防隔热一体化以及结合能量疏导和耗散机制的主被动结合隔热成为目前的研究热点和重点。在这一背景下, 新的隔热概念和隔热材料如金属 TPS 热防护系统、整体增韧抗氧化复合材料 TUFROC (Toughened Uni-Piece Fibrous Reinforced Oxidation-Resistant Composite) 隔热材料、超高温陶瓷等相继出现。

金属热防护系统: 传统的大面积隔热材料是陶瓷瓦, 然而它具有脆性大、抗损伤能力差、维护成本高、更换周期长等缺点。金属热防护系统具有强度高、韧性好、耐冲击性好、不易吸潮以及与主体结构相容性好等优点, 因而是新一代航天飞行器的热防护系统的重要方向 [28]。典型的金属热防护系统结构如图 6 所示。该结构由超耐热合金蜂窝 TPS 板拼装而成。外层蜂窝夹芯和侧面都由镍基

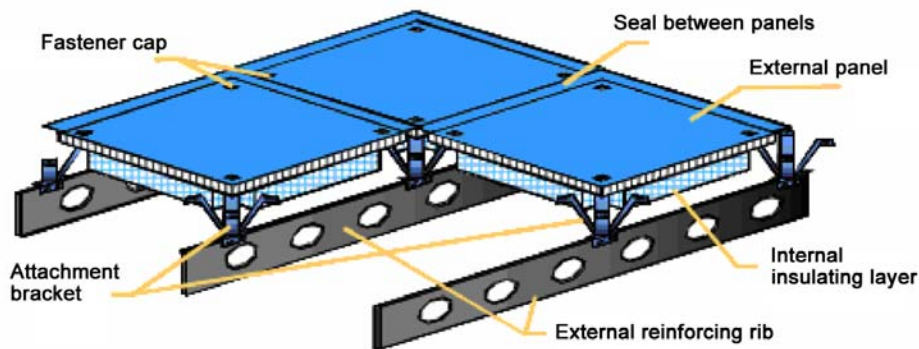


图 6 金属隔热盖板结构示意图

Figure 6 Illustration of the structural layout of the metallic thermal protection shingle

超耐热合金 Inconel 617 制成。Inconel 617 是固溶体增强的合金, 具有优良的抗氧化性、耐腐蚀性以及高温强度。这种合金可以承受 $982^{\circ}\text{C} \sim 1038^{\circ}\text{C}$ 的高温, 极限瞬时耐热可达 1093°C 。在夹心结构内部添入绝热材料作为隔热层。填入的材料有氧化铝绝热层、石英纤维等隔热材料。这种热防护系统其外层结构为耐高温合金, 具有一定的强度和刚度, 除了能够有效地起到隔热作用外, 还能够承受一定的外载冲击。金属热防护材料已成功应用在 X-33 等飞行器。

TOFROC 隔热材料: 美国 X-37B 采用了隔热/隔热一体化设计的整体增韧抗氧化复合结构 (TOFROC) 以代替早期航天飞机使用的 RCC 材料, 在耐温能力、强韧化性能和制备尺寸等方面基本突破了航天飞机的薄弱环节^[29,30]。该材料由 Ames 中心研制, 不仅能够承受再入时产生的高温, 还解决了陶瓷瓦在高温环境下的热裂和抗氧化等瓶颈问题。与传统的 RCC 材料相比, TOFROC 具有轻质、高温稳定性好、半球辐射率高、表面催化效率低、成本低、制造周期短等优点。TOFROC 主要由三部分构成: 最外层是梯度表面处理材料, 主要起到保护作用; 中间层为难熔、抗氧化的轻质含碳陶瓷隔热材料 ROCCI (Refractory Oxidative-Resistant Ceramic Carbon Insulation)。ROCCI 的主要成分为碳、硅和氧, 其制备工艺为: 将多孔碳基体浸渍到二烷氧基和三烷氧基硅烷中, 然后在惰性气氛中热解。TOFROC 的内层为低密度碳多孔隔热材料, 主要为 AETB。在中间层和内层的过渡区有一层厚度约为 1.2 mm 的粘结剂, 其主要成分为玻璃、聚合物 (含硅醇的有机硅) 和高辐射添加剂 (如 TaSi_2 、 MoSi_2 和 WSi_2)。在使用过程中, 这些组分会发生化学反应并凝固, 以缓解 ROCCI 层和隔热层之间的温度梯度效应和热膨胀系数的差异。

超高温陶瓷材料: 超高温陶瓷 (Ultra-High Temperature Ceramics, UHTCs) 是指在高温环境以及反应气氛中能够保持物理和化学稳定性的一类陶瓷材料, 主要是以钨、钼、钽等形成的硼化物、碳化物以及氮化物等过渡金属化合物组成的多元复合陶瓷材料, 这些化合物的熔点一般都超过 3000°C 。UHTCs 具有耐超高温、高导热率和高强度等特点, 可作为可重复使用航天器鼻锥、翼前缘等承载热结构部件^[31]。

耐高温气凝胶隔热材料: 气凝胶是一种以气体为分散介质, 由胶体粒子相互聚积形成的纳米多孔材料, 其基本结构是由三维的纳米固体骨架与填充在空隙中的气体共同组成的气固两相材料^[32]。气凝胶的气孔率高达 80% 以上, 使其具有很低的密度和热导率, 是一类新型的超级隔热材料。气凝胶作为绝热材料使用的主要障碍在于其强度低、脆性大、纳米级孔隙结构在外力作用下很容易被破坏。通过与不同纤维复合, 则可以是气凝胶具有优良的隔热性能、力学性能、耐温性等综合性能^[28]。自 20 世纪 90 年代初开始, 在 NASA 支持下, 美国 ASPEN 公司开发了纤维增强气凝胶复合材料技术, 并先后开展了纳米多孔隔热复合材料在高超声速飞行器再入热防护系统、液体火箭燃料低温贮箱及阀门管件保温系统、舰艇的降噪隔热系统、飞机发动机的隔热系统等方面的应用研究。国内从 20 世纪 90 年代开始也进行了纳米多孔气凝胶的研制, 并取得了相当大的进展, 成功应用于多个武器制备型号。但是, 气凝胶制备过程复杂、耗时长、效率低、成本昂贵, 限制了其大规模应用。此外, 无机气凝胶本身强度低、脆性高, 难以大尺寸一体化成型, 粘接连接的可维护性差, 很少单独作为飞行器的热防护材料使用。

本文以下章节将对近年来在空天飞行器热防护方面备受关注的一系列陶瓷基材料进行评述。

2 超高温陶瓷及其复合材料

前面提到, 超高温陶瓷 (UHTCs) 是指在高温环境以及反应气氛中能够保持物理和化学稳定性的一类陶瓷材料, 主要包括一些过渡族金属的难熔硼化物、碳化物和氮化物, 如 ZrB_2 、 HfB_2 、 TaC 、 HfC 、 ZrC 、 HfN 等。关于 UHTCs 的研究早在 20 世纪 60 年代就已经开始出现^[33,34], 但当时由于所

用原材料的纯度不够而很难获得性能优异的材料而被迫放弃。20 世纪 90 年代末, 对超高温非烧蚀热防护材料的迫切需求使这类材料的重新成为研究热点。目前, UHTCs 已经得到了国际材料界的广泛关注^[35]。

本章旨在从制备、强韧化及抗氧化性能等几个方面对 UHTCs 进行全面的综述。

2.1 UHTCs 耐热材料体系的设计

在已经得到研究的所有 UHTCs 中, ZrB_2 和 HfB_2 基 UHTCs 具有较高的热导率、适中的热膨胀系数和良好的抗氧化烧蚀性能, 可以在 2000°C 以上的氧化环境中实现长时间非烧蚀, 是非常有前途的非烧蚀型超高温耐热材料, 可用于高超声速飞行器的鼻锥、前缘以及超燃冲压发动机燃烧室的关键热端部件。国内外对这种材料的基础和应用研究也非常重视, 投入了大量的人力、物力和财力, 并取得了显著的成果。

高超声速飞行器鼻锥、前缘以及超燃冲压发动机燃烧室的关键热端部件在服役过程中通常面临超高温 ($> 1800^\circ\text{C}$)、强氧化、急剧加热的严酷环境, 这就要求 UHTCs 在服役过程中具有优异的维形能力, 需要重点关注其物理与化学的稳定性, 即要求材料在服役过程中本体材料结构保持完整, 同时能够生成结构稳定的氧化层。

对于抗氧化耐热材料的选择, 需要从高温氧化层的需求进行反演。目前涉及到高温氧化层主要有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 (HfO_2) 等。超高温陶瓷耐热材料原位生成的氧化膜要具有较低氧渗透率、良好的高温强度、较宽的温度使用区间和较高的温度使用极限。显然单一的氧化膜难以满足要求。基于前期的研究结果和理论分析可知 ZrO_2 (HfO_2) 与 SiO_2 复合氧化膜是较好的选择。复合氧化膜中的 ZrO_2 (HfO_2) 形成骨架结构实现高温环境下氧化层结构的稳定, 而 SiO_2 则分布在 ZrO_2 骨架中起到填充孔洞降低氧扩散从而进一步提高抗氧化保护性能的作用。

能生成 ZrO_2 (HfO_2) 和 SiO_2 氧化膜的 UHTCs 分别是 $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)$ 、 $\text{ZrC}(\text{HfC})\text{SiC}$ 及 Si_3N_4 、 MoSi_2 、 ZrSi_2 和 TaSi_2 等。在这些材料中, $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)$ 、 $\text{ZrC}(\text{HfC})$ 和 SiC 是最具潜力的候选材料。

UHTCs 在严酷加热环境使用, 对材料的抗热冲击性能和可靠性提出了苛刻的要求。在满足抗氧化烧蚀性能的基础上提升材料的抗热冲击性能、损伤容限和可靠性是实现该材料工程应用的关键。UHTCs 材料组分之间较大热膨胀系数的差别会导致其在高温烧结后产生较大的残余热应力, 对材料的抗热冲击性能产生消极影响, 因此需要添加一种材料组分来缓解热应力和提高材料的抗热冲击性能。碳材料具有优异高温性能和低弹性模量。前期的研究表明, 在 UHTC 基体中引进一定含量的石墨 (G) 软相可以降低热应力, 显著提高材料的裂纹扩展阻力和抗热冲击性能, 同时不会导致 UHTC 的抗氧化烧蚀性能的显著降低^[36-38]。除了石墨韧化 UHTCs 外, 碳纤维增韧 UHTCs 将从本质上克服陶瓷本征的脆性, 该材料破坏断裂模式也将由脆性断裂向非脆性断裂转变, 连续碳纤维增韧 UHTCs 是未来最有潜力实现工程应用的超高温耐热材料。因此有望实现工程应用的 UHTCs 耐热材料体系主要有: $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{-SiC-G}$ 、 $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{-SiC-C}_f$ 、 $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{-ZrC}(\text{HfC})\text{-SiC-C}_f$ 和 $\text{ZrC}(\text{HfC})\text{-SiC-C}_f$ 等。

基于上述分析, 本节我们重点关注 ZrB_2 和 HfB_2 这两类超高温陶瓷材料。

2.2 UHTCs 的制备

UHTCs 的制备方法主要有热压烧结、无压烧结、放电等离子烧结等。在这些制备方法中, 热压烧结是目前 UHTCs 最主要的烧结方法。

热压烧结: ZrB_2 和 HfB_2 都是 AlB_2 型的六方结构化合物, 具有强的共价键、低的晶界扩散速率和体扩散速率。这些特征使得它们需要在非常高的温度或压力下才能致密化。一般来说, ZrB_2 和 HfB_2

的致密化热压烧结通常需要 2100°C 或更高的温度和适中的压力 (20 MPa ~ 30 MPa), 或较低的温度 (~1800°C) 及极高的压力 (> 800 MPa)^[39]。ZrB₂ 和 HfB₂ 结构和性能相近。后者的熔点比前者高, 需要更高的致密化温度; 而前者的密度和原料价格都比前者低, 所以这里重点介绍 ZrB₂ 的热压烧结。

众所周知, 原材料的颗粒尺寸和纯度会显著影响烧结性能。一般来说, 颗粒的细化对材料的烧结和致密化非常有益, 原材料纯度的提高也有利于材料的致密化。对于 ZrB₂ 的热压烧结而言, 研究发现, 在 2000°C 和 20 MPa 的烧结条件下, 当 ZrB₂ 粉体颗粒尺寸由 20 μm 降到 2.1 μm 时, 材料的致密度由 73% 提高到 91%^[40,41]; 而将 ZrB₂ 粉体颗粒通过球磨进一步细化至 0.5 μm 以下, 在 1900°C 和 32 MPa 烧结 45 min 后即可获得完全致密的 ZrB₂ 体材料^[42]。

UHTCs 的原始粉体表面通常存在有一些氧化物杂质, 包括 B₂O₃、ZrO₂、HfO₂ 等。在较低温度 (~1750°C) 下, B₂O₃ 作为液相和/或气相在颗粒表面提供了一个快速扩散路径, 导致晶粒的粗化^[43]; 而晶粒的粗化则会降低颗粒的比表面积和烧结驱动力, 从而阻碍 UHTC 的致密化。为了去除或减轻这些氧化物杂质对材料致密化的影响, ZrB₂ 的热压烧结通常需要添加一些氮化物 (AlN、Si₃N₄、ZrN、HfN 等)^[44,45], 这些氮化物在烧结过程中将与硼化物表面的 B₂O₃ 反应, 降低 ZrB₂ 表面的氧从而提高 B 的活性。

含硅化合物 (如 SiC、ZrSi₂、MoSi₂、TaSi₂ 等) 也经常被作为添加剂用于促进 ZrB₂ 的致密化, 同时改善其力学性能和抗氧化性能。在这些含硅化合物中, SiC 的引入被认为对 UHTC 综合性能 (如室温及高温力学性能、抗氧化烧蚀性能及抗热冲击性能等) 的提高是最佳的, 因此 ZrB₂-SiC 基^[46,47] 或 HfB₂-SiC 基^[48,49] UHTCs 成为了最受关注的材料体系。SiC 的引入有效地阻碍了 ZrB₂ 晶粒的长大, 提高了材料的烧结性能。UHTCs 的烧结性能很大程度上依赖于 SiC 颗粒尺寸, 颗粒尺寸的细化有利于材料的烧结, 尤其对材料的力学性能有利。

硅化物 (如 ZrSi₂、MoSi₂) 的引入则可以大幅度提高 UHTCs 的烧结性能, 这一方面是由于在硅化物与 ZrB₂ 之间形成了 Si-O-B 玻璃相, 另一方面是硅化物在高温下 (> 800°C) 具有良好的塑性。硅化物的塑性变形促进了 ZrB₂ 颗粒的滑移和重排, 同时填充了 ZrB₂ 骨架结构留下的孔洞, 从而提高了烧结性能。添加 10 vol% ~ 40 vol% ZrSi₂ 可以将 ZrB₂ 的烧结温度降低到 1550°C 或更低。采用两步热压烧结方法 (第一步 1400°C、30 min; 第二步 1500°C、15min, 保压 30 MPa) 可以获得致密的 ZrB₂-ZrSi₂ 材料^[50]。

除了陶瓷添加剂外, 金属添加剂 (包括 Fe、Ni、W 和 Mo 等)^[51] 也可以改善 UHTCs 的烧结性能。其中, Fe、Ni 等低熔点金属的引入主要是依靠在烧结过程中形成液相促进颗粒重排和传质, 提高材料的烧结性能, 但对材料的高温力学性能会产生显著的消极影响。W 和 Mo 等高熔点金属在 ZrB₂ 烧结过程中会与 ZrB₂ 形成固溶体, 因其价态或原子尺寸的不同, 导致空位的形成, 降低了烧结的激活能从而提高了材料的致密化^[52]。关于 ZrB₂-Mo 固溶体的计算表明, 添加 15 wt% Mo 可将其致密化激活能由 678 kJ/mol 降低到 367 kJ/mol^[53]。少量添加 Ir、Co 和 Ni 对 ZrB₂ 的烧结也会产生类似的效果^[54]。

无压烧结: 与热压烧结相比, 无压烧结可以实现复杂结构的近净成型, 降低材料/结构的制备成本。由于在烧结过程中不施加压力, UHTCs 的无压烧结温度一般比热压烧结温度高 200°C 左右。考虑到高温烧结会导致晶粒过分长大, 对最终制品的力学性能极为不利, 因此通常需要添加烧结助剂。

与热压烧结一样, UHTCs 的无压烧结通常也需要添加氮化物 (如 Si₃N₄、AlN 等)^[55,56] 以期将硼化物表面的 B₂O₃ 消耗掉。此外, 碳、碳化物 (如 B₄C、WC、VC 等)^[57-59] 及碳的先驱体 (如酚醛树脂等)^[60] 作为反应型添加剂也得到了研究。碳化物在高温下与 ZrB₂ 或 HfB₂ 表面的氧化物反应, 降低或消除其表面的氧化物。在所有含碳烧结助剂中, B₄C 被认为是最有效的 (在 1200°C 或以上时即

可与 ZrO_2 发生反应), 同时不会对材料的高温力学性能产生消极影响。添加 2 wt% B_4C 和 1 wt% C 至粒径为 2 μm 的 ZrB_2 粉体中, 在 1900°C 可以获得致密的 ZrB_2 基 UHTC^[61]。通过球磨方法细化 ZrB_2 粉体粒径至 0.5 μm 以下, 并添加小于 4 wt% 的 B_4C 和/或 C 作为烧结助剂, 可以进一步降低 ZrB_2 的致密化温度, 在 1850°C 可获得 98% 以上的致密度, 而添加 8 wt% WC 的 ZrB_2 在 2050°C 真空条件下烧结 4 h 后致密度仅为 95%^[61,62]。

硅化物 (如 $MoSi_2$ 、 $ZrSi_2$)^[62,63] 和低熔点金属 (如 Fe、Cu 等)^[64] 也被考虑作为 UHTCs 的无压烧结助剂。但是, 低熔点金属的引入对 UHTCs 的高温力学性能极为不利, 一般不宜使用。添加 20 vol% $MoSi_2$ 的 ZrB_2 粉体在 1850°C 烧结 30 min 即可获得完全致密的体材料^[62], 这主要归因于 $MoSi_2$ 在 1000°C 以上具有良好的塑性, 同时其表面含有 SiO_2 , 在烧结过程中会促进液相的形成。

放电等离子烧结: 放电等离子烧结 (Spark Plasma Sintering, SPS) 是在粉末颗粒间直接通入脉冲电流进行加热烧结, 具有升温速度快、烧结时间短、组织结构可控等优点。该方法近年来常用于 UHTCs 的制备。产生的脉冲电流在粉体颗粒之间会发生放电, 使颗粒接触部位的温度非常高, 在烧结初期可以净化颗粒的表面, 同时产生各种表面缺陷, 改善晶界的扩散和材料的传质, 从而促进致密化^[65]。相对于热压烧结而言, 放电等离子烧结所需的致密化温度更低、获得的晶粒尺寸更细小^[65]。

陶瓷材料的致密化和晶粒长大行为很大程度上取决于烧结温度、保温时间和加热速率^[66]。在 ZrB_2 材料的 SPS 烧结过程中, 通过烧结温度、保温时间和加热速率的优化可以获得致密且晶粒细小的体材料。研究发现, 在升温速率为 200°C/min ~ 300°C/min 的条件下, 在 1900°C 烧结 3 min 即可获得致密度 97% 以上的 ZrB_2 体材料^[67], 而热压烧结方法制备 ZrB_2 需要在 2100°C 或更高的温度下才能致密化^[68]。注意到采用热压烧结方法在 1900°C 烧结 30 min 也只能获得致密度低于 90% 的 ZrB_2 ^[69], 可以认为 SPS 烧结中采用的快速升温是获得高致密度且晶粒细小的 UHTCs 的关键。

电场的存在会提高晶界的扩散和迁移能力, 促进材料的致密化^[70], 但在温度较高的情况下同时也会引起晶粒的长大^[65,66,71]。在 SPS 烧结过程中, UHTCs 的致密化和晶粒长大与烧结温度密切相关。微米级 ZrB_2 粉体 (~ 2 μm) 在 1900°C 以下烧结时致密度随着烧结温度的提高而显著上升, 进一步提高温度对致密度的影响较小, 而晶粒在 1900°C 以上却有明显长大, 如在 1800°C、1850°C 和 1900°C 下分别烧结 3 min 后晶粒尺寸分别为 3 μm 、4 μm 和 5 μm , 但当温度升高到 1950°C 时晶粒尺寸迅速增长到 12 μm 。放电等离子烧结制备的 ZrB_2 在 1900°C 烧结时, 前 3 min 内密度从 0 min 时的 78% 迅速增长到 3 min 时的 92%, 再进一步延长, 致密度缓慢增加, 直至停止增加^[67]。

此外, SPS 还可以有效地降低晶界上低熔点物质的含量, 易于获得“干”界面 UHTCs, 这对材料的高温力学性能非常有利^[72]。SPS 制备的含 30 vol% SiC 的 HfB_2 材料强度可以一直保持到 1500°C: 室温下的强度为 590 MPa, 而 1500°C 空气条件下的强度为 600 MPa^[73]。对于含 15 vol% $MoSi_2$ 的 ZrB_2 材料, SPS 样品 1500°C 下强度保持率明显高于热压烧结样品, 分别为 55.5% 和 47.0%^[74]。

原位反应合成法: UHTCs 的合成及致密化还可以通过原位反应加热压烧结或无压烧结下一步完成。目前通常采用 Zr、 B_4C 和 Si 原位反应制备 ZrB_2 , 其反应式为



通过原料比例的设计即可实现对合成材料组分及含量的调控。

此外, Zr 也可以由 ZrH_2 或 ZrO_2 等代替, B_4C 可以由 B/B_2O_3 、C 等代替, Si 可由 SiC 代替用于合成 ZrB_2 基陶瓷材料。 HfB_2 基陶瓷材料可以用同样的方法制备。

采用 Zr、B 和 SiC 为原料, 通过球磨细化 Zr 粉体颗粒至 100 nm 以下, 就可以在 1650°C 下通过反应热压烧结获得致密度高于 95% 的 ZrB_2 材料, 而在烧结温度提高到 1700°C 后, 材料的致密度则

可达到 99% (这个温度比热压烧结温度低 200°C 左右), 烧结温度为 1800°C 时可获得完全致密的陶瓷, 其中的 ZrB_2 晶粒仅为 1.5 μm [75]。

类似于式 (1) 所示的原位反应具有很高的热焓和很低的吉布斯自由能, 与这一反应相关的快速反应速度和升温速率会导致非平衡相的出现、反应不完全以及大孔隙率的形成 [76], 因此需要相对温和的化学反应和缓慢加热速率防止发生自蔓延反应甚至热爆炸 [77]。热压制备 $ZrB_2-SiC-ZrC$ 材料的基体呈等轴状, 而原位反应热压烧结的材料含有大量棒状 ZrB_2 晶粒, 这对断裂韧性的提高非常有利, 前者断裂韧性为 5.7 $MPa \cdot m^{1/2}$, 后者为 7.3 $MPa \cdot m^{1/2}$ [78]。

2.3 UHTCs 的力学性能和抗热冲击性能

UHTCs 是一类典型的脆性材料, 在极端加热环境下很容易发生热冲击失效, 导致灾难性破坏。由 UHTCs 制作的关键热端部件的地面和飞行试验表明, 部件的失效大多表现为热冲击破坏失效 (图 7)。因此改善 UHTCs 的抗热冲击性和损伤容限尤为重要。

根据 Hasselman 的经典工作 [79,80], 脆性陶瓷材料的抗热冲击损伤性能可以用以下的 R 因子表征:

$$R' = \frac{\sigma_f (1 - \nu)}{E \alpha} \quad (2)$$

$$R'' = \frac{2\gamma_f E}{\sigma_f^2 (1 - \nu)} = \frac{K_{IC}^2}{\sigma_f^2 (1 - \nu)} \quad (3)$$

式中, σ_f 为断裂强度, ν 为泊松比, E 为弹性模量, α 为热膨胀系数, γ_f 为断裂表面能, K_{IC} 为断裂韧性。

式 (2) 中的 R' 表征了在经受热冲击时材料内部萌发裂纹的能力, R' 越大, 热冲击过程中材料越不容易产生裂纹。注意到弹性模量 E 是一个显微结构非敏感性参数 (致密的 ZrB_2 和 HfB_2 陶瓷弹性模量在 500 GPa 左右 [81]), 这就要求材料具有较高的断裂强度和较低的热膨胀系数。

式 (3) 中的 R'' 表征了在经受热冲击时材料抵抗裂纹扩展的能力, R'' 越大则材料中的裂纹越不容易发生扩展。考虑到作为空天飞行器关键结构部件使用的 UHTCs 首先必须具备较高的强度, 因此断裂韧性的提高便成为 UHTCs 抗热震断裂性能改善的关键。

ZrB_2 和 HfB_2 陶瓷及其复合材料的室温弯曲强度与晶粒尺寸密切相关, 而晶粒尺寸又取决于初始粉体颗粒粒径 (包括基体和增强相)、增强相含量和烧结工艺参数。基体 (ZrB_2 或 HfB_2)、增强相 (如 SiC) 颗粒的细化均对材料的致密化和力学性能有利, 而增强相 SiC 颗粒的细化对材料性能影响更为显著。研究表明 [46]: 采用 1 μm 以下的 SiC 颗粒增强的 ZrB_2-SiC 材料在 1850°C ~ 1950°C 烧结后的弯曲强度可达到 1 GPa 左右; 烧结温度过低不利于材料致密化, 而烧结温度过高又会引起晶粒明显长大, 最终导致强度不佳; SiC 的添加对基体 ZrB_2 和 HfB_2 的晶粒长大有明



图 7 ZrB_2-SiC 陶瓷材料在高频等离子体风洞烧蚀试验后的照片
Figure 7 Photographs of ZrB_2-SiC UHTC after high-frequency plasma tunnel ablation test

显的抑制作用, 体积含量达到 20% 时对晶粒的长大抑制效果明显, 进一步添加 SiC 对晶粒的长大和强度影响不大。

ZrB₂-SiC 材料的断裂韧性对粒径的依赖程度较小, 晶粒的细化在一定程度上对韧性的改善具有积极效应, 该材料的断裂韧性一般在 3.5 MPa·m^{1/2} ~ 5 MPa·m^{1/2} 左右。UHTCs 晶粒形貌的改变对断裂韧性影响显著, 反应热压烧结获得的长棒状 ZrB₂ 断裂韧性达到 7.3 MPa·m^{1/2}, 明显高于热压烧结等轴状 ZrB₂ 的断裂韧性^[78]。

提高 UHTCs 陶瓷断裂韧性目前主要有两种途径, 一种是引入增韧相 (如 SiC 晶须、石墨、ZrO₂、延性金属等)^[82,83], 另一种是微结构设计 (如层状结构、纤维独石结构等)^[84,85]。前者提升的幅度比较小, 其断裂韧性一般很难达到 8 MPa·m^{1/2}, 而后者可以超过 10 MPa·m^{1/2}^[78]。

研究表明, 在 UHTCs 中引入碳纤维可以有效地提高材料的断裂韧性及抗热冲击性能, 有望彻底解决 UHTCs 的脆性问题。然而, 制备碳纤维增韧 UHTCs 的瓶颈技术是高温下碳纤维的结构损伤和性能退化, 其损伤机理包括碳纤维自身在高温下的石墨化转变以及碳纤维与 UHTCs 或杂质之间发生的化学反应^[84,86,87]。

降低烧结温度是抑制碳纤维结构损伤和性能退化的有效方式, 通过传统的加入烧结助剂 (如 ZrSi₂) 的方式虽然能在低温下制备出致密的碳纤维增韧 UHTCs, 但却难以避免碳纤维与烧结助剂的反应^[88]。热力学分析结果表明, 在制备 ZrB₂-SiC-C_f 复合材料时, 碳纤维与 ZrB₂ 或 SiC 粉体表面的杂质 (如 B₂O₃、ZrO₂ 和 SiO₂) 发生的化学反应是导致碳纤维结构损伤的主要原因。标准状态下, 这些化学反应只有在 1500°C 以上才能发生。采用纳米陶瓷粉体替代微米粉体, 可以明显降低烧结温度, 实现低温致密化。采用平均粒径为 200 nm 的 ZrB₂ 粉体在 1500°C 下热压烧结即可获得近乎致密的 ZrB₂-SiC 陶瓷; 而在此基础上引入碳纤维, 通过低温烧结可以有效抑制碳纤维的损伤, 大幅度提升

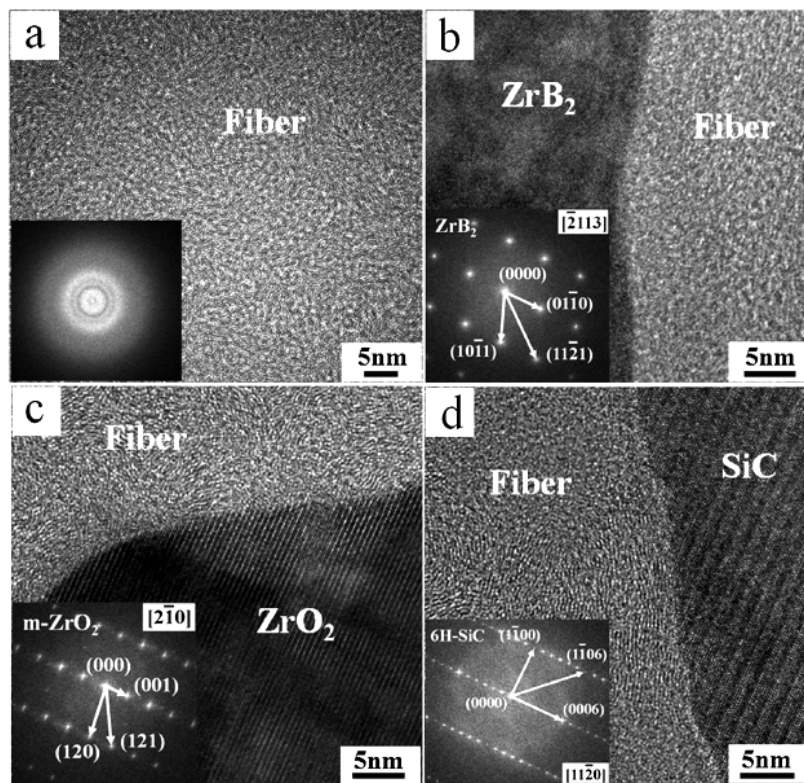


图 8 ZrB₂-SiC-C_f 复合材料中碳纤维与陶瓷基体的界面透射照片^[90]
Figure 8 TEM images of interfaces between C_f and matrix in ZrB₂-SiC-C_f composite^[90]

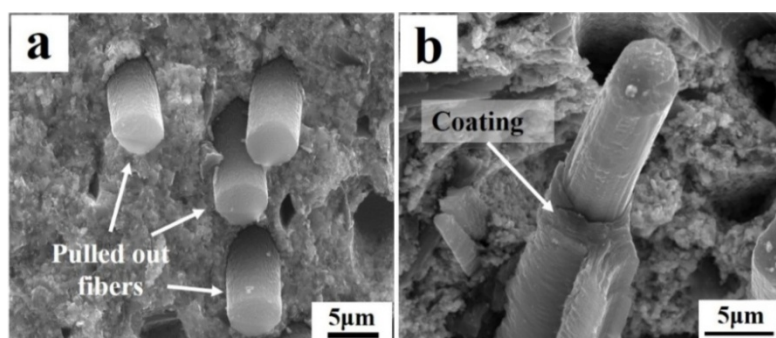


图 9 ZrB₂-SiC-C_f 复合材料的断口形貌: (a) 未涂层碳纤维; (b) 碳涂层的碳纤维^[90]

Figure 9 SEM images of the fracture surface of ZrB₂-SiC-C_f composites.^[90]

(a) carbon fibers without coating; (b) carbon coated carbon fibers

材料的抗热冲击性能和损伤容限^[89]。采用纳米 ZrB₂ 粉体在 1450°C 热压烧结制备的 ZrB₂-SiC-C_f 陶瓷, 碳纤维与基体陶瓷相间的界面清晰, 无界面相生成 (图 8), 说明碳纤维与陶瓷基体间的化学反应得到了有效抑制, 烧结后的碳纤维无明显损伤现象。复合材料的断口表现出明显的纤维拔出现象 [图 9 (a)], 破坏应变和断裂功均得到大幅度提升, 表现出非脆性断裂的特征 (图 10)^[90]。

由于 ZrB₂ 或 HfB₂ 基体与增强体 SiC 的热膨胀系数差别较大, 在高温热压烧结后产生巨大的热应力会对超高温陶瓷力学性能产生不利影响。以纯 ZrB₂ 陶瓷和 ZrB₂-30vol%SiC 复合材料为例, 前者的强度为 565 MPa, 后者的强度为 1090 MPa; 但二者的临界抗热冲击温差几乎没有发生区别, 分别为 385°C 和 395°C^[91]。因此, 在材料设计中需要添加 C 纤维、石墨等高熔点软相以降低热应力。

UHTCs 在极端热载荷条件下, 裂纹的萌生很多时候是不可避免的, 提高裂纹扩展阻力变得尤为重要。由式 (3) 可知, R'' 的数值与 K_{IC}^2/σ_f^2 成正比, 因此提高裂纹扩展阻力的途径之一是提高材料的 K_{IC}/σ_f 值。研究表明, 添加石墨可以明显提高 ZrB₂-SiC 复合材料断裂韧性与其强度的比值, 热震损伤性参数相应可以提高 1 倍以上^[37,38]; 超过临界热冲击后, 添加石墨的 ZrB₂-SiC 复合材料强度保持率可达到 40%, 远高于其它 UHTCs (< 20%)^[92]。添加碳纤维也可以大幅度提升 ZrB₂-SiC 复合材料的 K_{IC}/σ_f 值, ZrB₂-SiC-C_f 复合材料的临界热冲击温差高达 740°C, 为传统 ZrB₂ 基陶瓷的 2 倍 (图 11)^[90]。另外, 在 ZrB₂-SiC 体系中引入含有碳涂层的碳纤维, 则能够弱化碳纤维与超高温陶瓷基体之间的界面结合强度, 增加复合材料在断裂过程中的纤维拔出长度 [图 9 (b)], 进一步提升了该类材料的抗热冲击性能^[93]。

与短切纤维相比, 长纤维增韧 UHTCs 在断裂过程中无疑会消耗更多的断裂功, 在 UHTCs 增韧方面具有更大的应用前景。因此, 目前很多学者都在致力于连续纤维 (如 C 纤维和 SiC 纤维) 增韧 UHTCs 复合材料的制备研究。本文下一节将单独加以介绍。

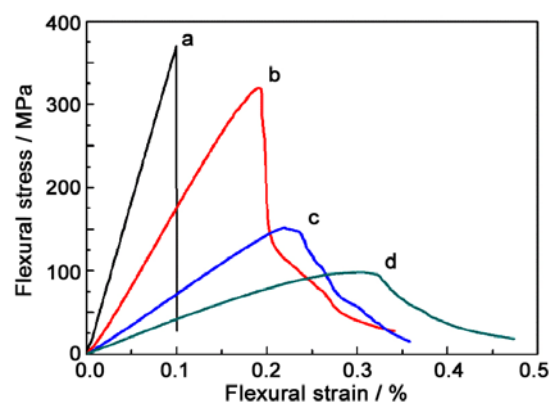


图 10 ZrB₂-SiC-C_f 复合材料的应力应变曲线^[90]

Figure 10 Stress-strain curves of ZrB₂-SiC-C_f^[90]

(a) ZrB₂-20vol%SiC-20vol%C_f

(b) ZrB₂-20vol%SiC-30vol%C_f

(c) ZrB₂-20vol%SiC-20vol%C_f

(d) ZrB₂-20vol%SiC-20vol%C_f

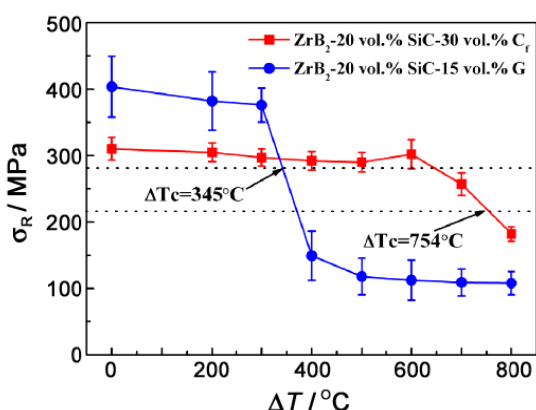


图 11 ZrB₂-SiC-G 和 ZrB₂-SiC-C_f 复合材料的热冲击残余强度-热冲击温差曲线^[90]

Figure 11 The residual strength vs thermal shock temperature differences for ZrB₂-SiC-G and ZrB₂-SiC-C_f composites^[90]

高温下 UHTCs 的断裂模式与室温不同。如图 12 所示, ZrB₂-SiC 复相陶瓷室温断裂以穿晶破坏为主, 高温下则主要表现为沿晶断裂。因此, 材料的高温强度在很大程度上取决于晶界的特性。低熔点物质 (如 Fe、Ni、ZrSi₂、Al₂O₃、Y₂O₃ 等) 的引入对材料的高温力学性能产生显著的消极影响, 材料性能一般在 1000°C 以上就表现出较为严重的退化。采用高纯原材料粉体制备的 UHTCs 强度在可以从室温一直保持到 1500°C。WC 的引入可以消除 ZrB₂-SiC 表面的氧化物, 使材料的 1600°C 强度高达 675 MPa^[94]; 具有核壳结构的 ZrB₂-SiC-WC 陶瓷在 1800°C 时强度高达 830 MPa^[95]。放电等离子烧结方法易获得高温强度优异的 UHTCs, 其强度可以从室温保持到 1500°C 不降低, 这是由于在放电烧结初期可以除去或部分除去颗粒表面低熔点的杂质, 从而改善晶界特性^[73]。此外, 晶粒的细化对室温性能有利, 但对高温性能不利。ZrB₂(2 μm)-15vol.%SiC(0.5 μm)材料在 1800°C 强度为 112 MPa, 强度保持率仅为 12.9%, 而 ZrB₂(5 μm)-15vol.%SiC(2 μm)材料在 1800°C 下强度为 217 MPa, 强度保持率为 43.4%^[96]。

2.4 UHTCs 的抗氧化烧蚀性能

温度是影响 UHTCs 抗氧化烧蚀性能的最主要因素。ZrB₂ 在 1100°C 以下生成的氧化层对 ZrB₂ 基体具有良好的抗氧化性能, 但温度高于 1200°C 之后, 氧化生成的 B₂O₃ 会因为具有高的挥发蒸气压而大量挥发从而使材料渐失抗氧化保护能力; 而 ZrO₂ 的挥发蒸气压则非常低, 在高温下很稳定^[34]。

ZrB₂ 基陶瓷的氧化失效主要取决于两个临界温度, 即氧化反应内层极限温度 (2066°C) 和氧化外层极限温度 (~2700°C)。当超过这两个温度中的任何一个时, 材料的氧化烧蚀速率会提高几个数量级, 转变成活性氧化。图 13 所示为 UHTCs 在烧蚀过程中的照片, 当材料内部氧化反应区的温度超过 2066°C, 氧化层会发生喷溅现象; 当材料表面温度超过 2700°C 时, 生成的氧化层将在气流的作用下被吹除, 从而失去抗氧化保护性能, 此时超高温陶瓷发生活性氧化。图 14 给出了 UHTC 在

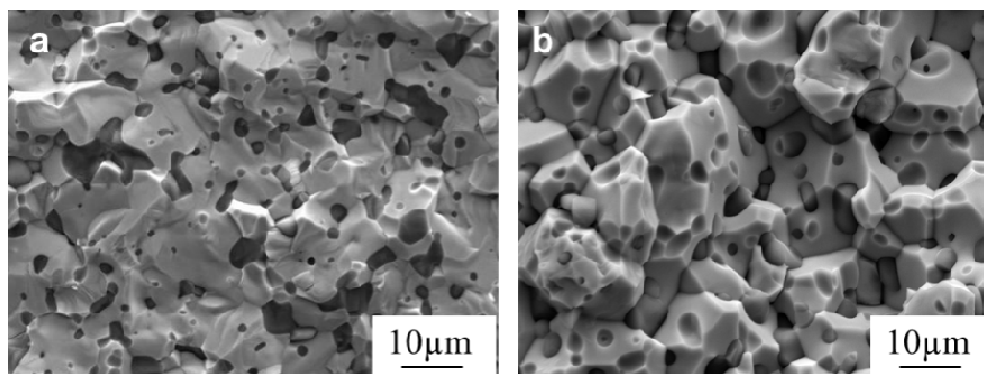


图 12 ZrB₂-15vol%SiC 陶瓷的断口形貌: (a) 室温; (b) 1800°C^[96]

Figure 12 Fracture surfaces of ZrB₂-15vol.%SiC UHTCs: (a) room temperature; (b) 1800°C^[96]

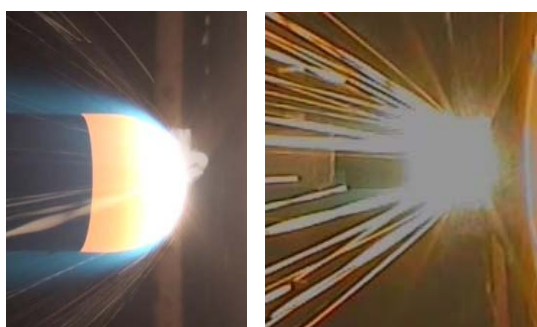


图 13 UHTC 在烧蚀试验过程中的照片
Figure 13 Photographs of UHTC during ablation testing

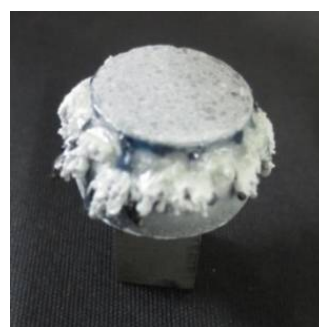


图 14 UHTC 在 2800°C 以上的氧化烧蚀
Figure 10 Photographs of UHTC after ablation at temperature above 2800°C

2800°C 以上氧化烧蚀后的照片，UHTC 球头模型烧蚀试验后变成平头。

硅化物的引入可以显著提高 ZrB_2 和 HfB_2 的抗氧化烧蚀性能。其中，添加 SiC 对超高温陶瓷抗氧化烧蚀性能和综合性能的提高具有显著效果，氧化生成的 SiO_2 可覆盖在材料表面和/或填充 ZrO_2 骨架结构的孔隙，起到良好的抗氧化保护作用。SiC 的氧化产物 SiO_2 在 1850°C 以下具有良好的抗氧化保护作用，更高的温度下 SiO_2 会因为快速挥发而失效。10 vol% ~ 30 vol% SiC 的引入可以显著提升超高温陶瓷材料的抗氧化烧蚀性能，SiC 体积含量为 20% 左右时在整个温度区间内均具有优异的抗氧化性能^[97,98]。超高温陶瓷晶粒的细化对材料的抗氧化性能有利，材料抗氧化性能的提高是由于晶粒的减小会引起 SiC 晶粒在单位面积上分布的均匀度的提高。SiC 晶粒在基体中分布得越均匀，氧化生成的 SiO_2 在 ZrO_2 中的分布也越均匀，这样 SiO_2 更有效地填充孔洞、弥合缺陷从而阻碍氧的进入以至提高材料的抗氧化性能。

不同的添加剂对 UHTCs 抗氧化性能研究表明：Ta 元素的引入对 UHTCs 中、低温抗氧化性能非常有利，在 1800°C 以上对材料的抗氧化性能不利^[99]，而 W 元素的添加则改善了 UHTCs 的高温抗氧化性能^[100]。

表 1 概括了 ZrB_2 -SiC 复合材料在整个温区内的氧化层特征及演变规律。UHTCs 在高温下生成的氧化层为多层结构^[47]。作为热防护结构件在 2000°C 以上使用时，通常材料表面和内部存在很大的温度梯度，使得材料可以在超过内层临界温度以上使用。对于气体压力较低的服役环境，氧化层的完整性可以保持到 2500°C 左右。

UHTCs 表面温度与气流接触的表面氧化层特性的动态演变密切相关，而表面氧化层特性的演变则取决于材料的组分含量和试验参数（如热流、焓值、压力、时间）^[101]。如图 15 所示，在相同的高焓、高热流加热环境下，不同材料所达到的温度表现出极大的差异（温差 > 500°C）。在高焓、高热流加热环境下，材料的表面温度很容易发生突变^[102]，这在材料表面温度达到在 1800°C 以上时很容易发生，这是由于 SiO_2 的挥发导致了氧化层表面催化辐射特性的改变造成的。因此，可以利用 UHTCs 的热响应实现对抗氧化烧蚀性能的主动控制。

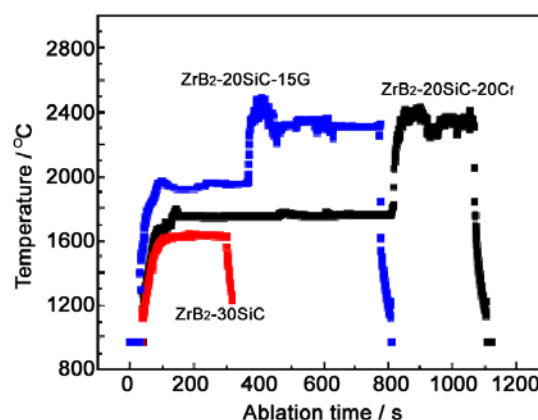










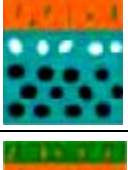

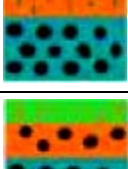

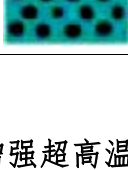



图 15 相同气动热环境下不同材料的温度曲线
Figure 15 The temperature curves for different UHTCs at the same air environment

表 1 ZrB₂-SiC 陶瓷整个温区的氧化层演变行为
Table 1 Microstructure evolution of oxide scale and oxidation behavior of ZrB₂-SiC

Temperature limit ~ 2700°C				<ul style="list-style-type: none"> ● Formed oxide is unstable and not protective ● Partial melting of bulk material occurs ● Catastrophic failure 	
~ 2500°C		ZrO ₂ and pore Pore layer SiC-depleted region ZrB ₂ -SiC			<ul style="list-style-type: none"> ● Oxide scale is unstable but still protective to some extent ● Oxide scale acts as thermal barrier coating
~ 2200°C		ZrO ₂ and pore Pore layer SiC-depleted region ZrB ₂ -SiC		<ul style="list-style-type: none"> ● Formed oxide scale is not adherent to base material ● Oxide scale acts as thermal barrier coating ● Oxide scale is stable under relatively low gas pressure during dynamic oxidation 	
~ 2060°C		ZrO ₂ -rich Pore-rich region SiC-depleted region ZrB ₂ -SiC		<ul style="list-style-type: none"> ● Active oxidation of ZrB₂ occurs, forming pore-rich layer ● Oxide scale is stable under relatively low gas pressure during dynamic oxidation but unstable during static oxidation. 	
Active oxidation of ZrB₂		Temperature limit for static oxidation			
~ 1600°C		ZrO ₂ and SiO ₂ SiC-depleted region ZrB ₂ -SiC		<ul style="list-style-type: none"> ● Active oxidation of SiC occurs, forming SiC-depleted region ● SiO₂ evaporates 	
~ 1200°C		SiO ₂ -rich ZrO ₂ and SiO ₂ ZrB ₂ -SiC		<ul style="list-style-type: none"> ● SiC oxidizes, forming protective SiO₂ ● ZrO₂ acts as skeleton ● B₂O₃ evaporates rapidly 	
~ 700°C		B ₂ O ₃ -rich ZrO ₂ and SiC ZrB ₂ -SiC		<ul style="list-style-type: none"> ● ZrB₂ oxidizes, forming ZrO₂ and protective B₂O₃ 	

3 碳纤维增强超高温陶瓷基复合材料

前面提到, 超高温陶瓷 (UHTCs) 在超高温下具有良好的抗氧化、烧蚀性能以及较高的强度。但是, USTCs 本身也存在一些不足, 如断裂韧性低及抗热震性较差等, 这也导致了这类材料在严酷环境下进行服役的可靠性需要进一步提高^[31]。

在过去 20 多年里, 具有良好的高温强度、高温断裂韧性、优异的抗热震、氧化、烧蚀以及可靠性的 C/C 和 C/SiC 复合材料得到了快速发展^[103-105]。这些复合材料已被广泛应用于火箭发动机燃烧室、推进器、鼻锥等位置以及超音速飞行器的热防护系统上^[106,107]。虽然 C/C 复合材料在 3000°C 以上仍能保持良好的结构强度, 但在超高温氧化和高速气流的侵蚀下, C 基体会被快速氧化和烧蚀, 这在很大程度上限制了 C/C 复合材料在先进空间系统领域的应用^[108,109]。此外, 因为 SiC 基体的活性氧化^[110], C/SiC 复合材料在氧化环境下的长期服役温度也存在瓶颈, 一般不高于 1650°C。所以,

近年来科研人员着力寻求可以提升 C/C 和 C/SiC 材料在超高温环境下的抗氧化、机械侵蚀性能的方法，以扩大 C/C 和 C/SiC 复合材料在航空航天领域的应用。

结合上述两类材料的优缺点，研究人员已开始探索设计新的可以满足在超高温环境下服役要求的复合材料。碳纤维是目前唯一一种在 3000°C 以上仍具有很高比强度、比模量以及较低热膨胀系数的纤维材料，同时碳纤维也容易通过缠绕、编织、针刺等方式成型为预制体。因此，与 C/C 和 C/SiC 复合材料相比，含有碳纤维增强体和 UHTC 的复合材料或 C–SiC–UHTC 复合材料具有更好的抗氧化、烧蚀性能；此外，其断裂韧性、抗热震以及损伤容限也更好，所以被认为是未来在超高温环境下服役的理想候选材料。

过去 10 多年里出现了大量关于碳纤维增强 UHTC 基和 C–SiC–UHTC 基复合材料的研究。在材料设计方面，目前大多数研究主要集中在界面结构、预制体结构以及基体的组成、结构及分布。在材料制备方面，目前已开发出一系列将 UHTC 引入到碳纤维复合材料中的工艺。在材料性能方面，目前学者广泛关注的是这些复合材料的机械、抗氧化和烧蚀性能。

本节以国内外过去 10 余年内的研究报道为基础，对用于航空航天高温服役环境下的碳纤维增强 UHTC 基和 C–SiC–UHTC 基复合材料的设计、制备及性能进行概述。

3.1 材料制备

UHTC 基复合材料根据基体的引入方法不同，可将其制备工艺分为化学气相渗透/沉积工艺 (Chemical Vapor Infiltration / Deposition, CVI/D)、聚合物前驱体浸渍裂解工艺 (Polymer Impregnation and Pyrolysis, PIP)、反应溶体渗透工艺 (Reaction Melt Infiltration, RMI)、浆料浸渍工艺 (Slurry Infiltration, SI)、原位反应工艺 (In-situ reaction) 和热压烧结工艺 (Hot Pressing, HP) 等。

化学气相渗/沉积 (CVI/D): CVI/D 工艺通过前驱体在高温下分解为自由基渗入碳纤维预制体并形核长大形成陶瓷基体，最终得到复合材料^[111–114]。CVI/D 工艺制备的基体纯度高而且基体的组成和结构可控，具有优良的机械性能和抗烧蚀性能。CVI/D 目前已广泛用于制备 C 基或 SiC 基复合材料，也可用于制备超高温陶瓷基复合材料。例如 HfC 和 ZrB₂ 的制备原理分别为：



CVI/D 的主要缺点是材料沉积速度过慢，而且工艺流程中所需的能量很高，因此大大提高了制备成本。此外，CVI/D 对于一些大的分子，尤其是 Hf、Zr 和 Ta 等，其沉积厚度有限，效果不好。所以，CVI/D 主要用于制备超高温陶瓷涂层。

目前采用 CVI/D 制备大尺寸复合材料的相关报道不多。Sayir 等人^[111]采用该工艺，利用 TaCl₃–CH₄–H₂–Ar、HfCl₄–TaCl₅–CH₄–Ar 和 HfCl₄–TaCl₄–CH₄–H₂–Ar 作为气源，制备了带有热解石墨界面的 C/HfC、C/TaC 和 C/HfC/TaC 复合材料。

前驱体浸渍裂解 (PIP): PIP 是一种常用的将超高温陶瓷引入到碳纤维预制体中的工艺，其原理是将具有低粘度的前驱体溶液浸渗到纤维预制体或多孔的复合材料中，经过固化、干燥、裂解得到超高温陶瓷^[107,115–120]。前驱体通常是含有过渡金属的聚合物陶瓷前驱体，高温下裂解可得到金属碳化物、硼化物、氮化物等^[67]。浸渍和裂解通常要反复进行 (4 到 10 次，甚至更多) 直至达到所需密度。该工艺可同时引入多种陶瓷基体，而且可实现近净尺寸成型。与 CVI 相比，PIP 成本较低、制备周期短且可实现大厚度样品的制备。此外，裂解温度一般不超过 1500°C，与下面将介绍的 RMI 工艺相比对纤维造成的损伤小。PIP 工艺的主要缺点是在裂解过程中基体容易发生收缩，导致基体

中形成缺陷, 造成力学性能下降。

Xue 等人^[120]采用该工艺, 在真空条件下将 HfC 前驱体浸渗到多孔的 2D C/C 复合材料中, 之后再经热处理以形成 HfC 基体, 制备了 C/C-HfC 复合材料。同样, ZrC、HfB₂ 以及 ZrB₂ 都可采用此工艺来引入到多孔的 C/C、C/SiC 复合材料中^[116,119]。

反应熔体浸渗 (RMI): RMI 工艺也是一种常用的将碳化物、硼化物基体引入到复合材料中的工艺, 其原理是通过高温下融化的金属混合物与含有 C 或 B 的基体材料相互反应来实现碳化物、硼化物的引入^[121-132]。与 CVI、PIP 相比, RMI 成本低而且可快速地封填材料表面大孔, 以形成整体致密的复合材料。此外, 该工艺还可通过将几种金属或化合物加入到反应混合物中, 同时向复合材料中引入多种基体。RMI 工艺还特别适合制备几何结构复杂的零件^[121,123]。然而, 在制备过程中难以避免熔融金属与碳纤维的反应, 造成纤维损伤, 影响材料的力学性能。此外, 残留在材料内部的未反应金属在高温下会加速蠕变以及破坏相稳定从而降低材料性能。

C/(C-)ZrC 是 RMI 工艺最常制备的超高温陶瓷基复合材料之一, 可通过多孔 C/C 骨架与金属锆或其金属间化合物的反应得到。同样的, 由多孔 C/C 材料与含有 Zr 和 Si 或是 Zr-Si 金属间化合物的反应也可制备 SiC-ZrC 基复合材料^[123,124]。硼化物超高温陶瓷基体也可采用 RMI 工艺制备, 主要通过 Zr-B 合金与多孔 C/C 材料反应或者 Zr 与多孔 C/C-B₄C 反应^[128,132]。

料浆浸渗 (SI): 在料浆浸渗工艺中, 由超高温陶瓷粉末与水性或有机溶液混合形成悬浊液, 之后通过无压或加压的方法将超高温陶瓷粉末浸渗入纤维预制体内, 最后采用 PIP、CVI 等工艺使 UHTC-碳纤维预制体致密化得到 UHTC 基复合材料^[107,133-139]。该工艺是一种非常经济、易于操作的将 UHTC 引入到复合材料中的方法, 同时也可根据设计或使用要求获得不同组分与质量的 UHTC 基体。但是颗粒的凝聚效应易使材料难以致密化。

Tang 等人^[134]通过 SI 工艺将一系列 ZrB₂ 基 UHTC 引入到碳纤维预制体中, 然后通过 CVI 工艺沉积热解碳, 制备出系列 C/C-UHTC 复合材料。Paul 等人^[137]采用含有 UHTC 粉末/酚醛树脂/丙酮的料浆通过 SI 工艺制备了 C/C-HfB₂(C) 复合材料。

原位反应 (In-situ reaction): 在原位反应法中, UHTC 基体是通过碳与过渡金属 M 或它们的氧化物 MO_x 进行原位反应从而被引入到多孔的复合材料中^[140-146]。过渡金属 M 或其氧化物 MO_x 通常先和酚醛树脂或有机溶剂一起制成料浆^[143], 然后浸渗入到碳纤维预制体中。高温下, 过渡金属 M 或其氧化物 MO_x 可与经 CVI 或 PIP 处理的碳基体原位反应生成过渡金属碳化物。与 RMI 不同的是, 原位反应法中没有熔融金属浸渗这一过程, 因此其热处理温度较低。与 RMI 类似的是, 原位反应工艺成本低, 材料制备周期短, 且同样会因为 M 或 MO_x 与碳纤维发生反应而使材料性能下降。

Li 等人^[143]采用原位反应法通过硅、锆混合物粉末与经酚醛树脂炭化得到的碳原位反应制备了 C/ZrC-SiC 复合材料。Shen 等人^[145]以 ZrOCl₂ 为前驱物将 ZrO₂ 引入到碳纤维预制体中, 然后与经 CVI 工艺得到的 PyC 反应制备了 C/C-ZrC 复合材料。

热压烧结 (HP): 采用热压烧结法制备碳纤维增强超高温陶瓷基复合材料大体上可以分为三个步骤^[147-150]: 首先采用 CVI 或其他工艺处理碳纤维以形成碳或陶瓷界面层, 从而保护纤维在热压过程中不受损伤; 之后将碳纤维与 UHTC 颗粒、助烧剂/粘结剂混合, 使之挂浆, 再将碳纤维缠绕成无纬布, 结合冷压使之成型; 最后经热压烧结制备出碳纤维增强超高温陶瓷基复合材料。与上面所述的其它方法相比, HP 法只需经一次冷/热成型就可将碳纤维与几种不同陶瓷基体制备成复合材料。但是 HP 法会对碳纤维造成物理损伤从而导致材料机械性能下降^[147]。此外, 热压法也难以用来制备形状尺寸复杂的材料。

Xiao 等人^[150]将 ZrB₂ 与 SiC 粉末和具有 PyC 或 SiC 界面的短纤维结合起来, 先后采用冷压和热压处理制备了 C/ZrB₂-SiC 复合材料。

粉末预浸渗 (PPI): 在粉末预浸渗工艺^[151-154]中, 将无纬布、短纤维以及超高温陶瓷粉末交替叠层在一起, 使 UHTC 粉末预先分散在碳纤维预制体网胎层中。在粉末-纤维预制体的基础上, 通过后续的致密化工艺 (如 CVI、PIP 等) 最终制备出超高温陶瓷基复合材料。该方法可简单快速地引入超高温陶瓷基体, 而且超高温陶瓷粉末的组分、含量以及分布都具有良好的可控性。但是, 在无纬布层中长碳纤维会因为较重的超高温陶瓷颗粒存在而在针织过程中造成损伤。此外, 如前面 SI 工艺中提到的颗粒凝聚效应也会堵塞预制体的孔隙, 从而提高后续致密化的难度。

Tang 等人^[151]等采用含有 ZrB_2 粉末的碳纤维预制体经电耦合 CVI 工艺致密化后制备了 C/ ZrB_2 -SiC 复合材料。Yang 等人^[154]将 ZrC 和 SiC 组成的混合先驱体浸渗到含有 ZrB_2 的碳纤维预制体中, 裂解后制备了 C/C- ZrB_2 -ZrC-SiC 复合材料。

溶胶-凝胶 (Sol-Gel): 溶胶-凝胶法可被广泛应用于精细陶瓷材料的制备, 利用有机或无机化合物作为原材料, 通过水解、逐步凝胶缩聚和后处理得到氧化物或其他化合物^[155]。此前, 该法在碳、陶瓷基复合材料涂层制备方面有较多报道^[156-158], 如用溶胶-凝胶法合成莫来石涂层。近年来, 有学者开始采用该工艺制备碳纤维增强超高温陶瓷基复合材料。Chen 等人^[155]以 H_3BO_3 和聚乙烯醇作为凝胶先驱体原料, 通过浸渍、热处理和碳热还原过程将 C- B_4C 基体引入到 3D 碳纤维预制体中, 最后通过 C- B_4C 基体与熔融的 $ZrSi_2$ 反应得到了 C/ ZrB_2 -ZrC-SiC 复合材料。

实际生产过程中, 上述工艺通常协同使用以取长补短, 进而实现材料的低成本、短周期制备, 并实现材料结构、性能的优化。

3.2 推进系统用难熔金属碳化物改性 C/C 复合材料

固体火箭发动机燃烧室内壁和喷管处在超高温服役过程中会经受含有颗粒的高温、高压、高速燃气的侵蚀。随着先进固体火箭发动机推进剂的发展和越来越苛刻的发射条件, 燃烧室和喷管处的服役温度甚至可达 3500K^[159-161]。C/C 复合材料凭借其低密度、近 3550°C 的升华温度、超高温下仍具有较好的机械性能以及耐烧蚀性能等优点, 已成为固体火箭发动机热结构件的理想材料。但是在高性能推进剂燃烧造成的强烈热机械、化学侵蚀环境下, 喷管处的材料会暴露在如 H_2O 和 CO_2 等高温助推剂的燃烧产物下, 并与之发生氧化反应造成材料的烧蚀^[160]。因此改善 C/C 复合材料的烧蚀性能十分重要。

在超高温陶瓷材料中, HfC、ZrC 和 TaC 等难熔碳化物的熔点非常高, 分别可达 3890°C、3540°C 和 3880°C (表 2), 接近或高于 C/C 复合材料的升华温度以及含氧助推剂的焰流温度^[33]。超高温下, 这些碳化物可与含氧物质反应生成高熔点氧化物 (HfO_2 : 2800°C; ZrO_2 : 2700°C; Ta_2O_5 : 1890°C), 改善 C/C 材料的抗氧化性能。此外, 碳化物的高强度、高硬度也能改善 C/C 材料在含颗粒物燃烧气体下的耐机械冲蚀性能^[147]。所以, C/C-Hf(Ta,Zr)C 和 C/Hf(Ta,Zr)C 复合材料被认为是比 C/C 复合材料更理想的应用于先进固体火箭发动机的热结构材料。

C/C-Hf(Ta,Zr)C 复合材料: 超高温陶瓷材料中 HfC 的熔点最高, 而且耐烧蚀、蒸气压低、化学惰性好, 其氧化物也具有较高的熔点 (HfO_2 : 2800°C) 和极低的蒸气压 (约为 3×10^{-5} atm)^[148], 所以经常被用作 C/C 材料的抗烧蚀改性组元。随着近几年先驱体合成工艺的发展, HfC 基体可通过含铪有机先驱体经 PIP 工艺制备得到。

Xue 等人^[120]以密度为 1.4 g/cm³ 的 C/C 复合材料为原材料, 通过 13 次 PIP 工艺制备出密度为 2.01 g/cm³ 的 C/C-HfC 复合材料, 并对其进行了等离子烧蚀性能测试。结果表明, 该材料在 2573 K 下烧蚀 240 s 后呈现出较好的抗烧蚀性能, 试样表面生成了大量白色的 HfO_2 , 中心区形成了烧蚀坑。材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 5.31 $\mu\text{m/s}$ 和 0.55 mg/(cm²·s), 与 C/C 复合材料相比分别下降了 71% 和 86%。烧蚀过程中材料表面形成的珊瑚礁状的 HfO_2 颗粒和 HfC_xO_y 相可起到隔热层和阻氧层的作用。

表 2 C、SiC 以及几种超高温陶瓷物理化学性能^[35,1093,162-172]
Table 2 Physical and chemical properties of C, SiC and some UHTCs

Properties	Molecular weight / g·mol ⁻¹	Density / g·cm ⁻³	Melting point / °C	Thermal expansion / ppm·°C ⁻¹	Thermal conductivity / W·(m·°C) ⁻¹
C	12.01	2.2	3550*	2.5 (PyC)	150
SiC	40.10	3.2	2700*	4.3 (6H)	125
HfC	190.54	12.7	3890*	6.8	22
ZrC	103.23	6.6	3540*	7.3	20
TaC	192.96	14.5	3880*	6.6	22
HfB ₂	200.11	11.2	3380*	6.3	104
ZrB ₂	112.84	6.1	3245*	5.9	85
Properties	Specific heat / J·(g·°C) ⁻¹	Hardness / kg·mm ⁻²	Young's modulus / GPa	Poisson's ratio	Oxidation temperature / °C
C	0.84	20			~ 0450
SiC	0.58	2500	448	0.168	~ 1200
HfC	0.20	2300	350 ~ 510	0.180	~ 0800
ZrC	0.37	2700	350 ~ 440	0.191	~ 0600
TaC	0.19	2500	285 ~ 560	0.240	~ 0750
HfB ₂	0.25	2800	480	0.210	~ 0800
ZrB ₂	0.43	2300	489	0.160	~ 0700

* Sublimation temperature

用, 同时这两相的形成过程可以有效消耗氧气, 进而提高材料烧蚀性能。但是, 该材料的弯曲强度很低, 只有 132.1 MPa, 这主要是由于多次的 PIP 工艺使得 HfC 基体发生收缩从而导致了裂纹和孔隙的产生。

HfC 还可以通过 HfO₂ 的碳热还原得到, HfOCl₂ 是常用的 HfO₂ 前驱体。Li 等人^[141,142]将 HfOCl₂ 浸渗入碳毡后采用 CVI 沉积热解碳进行致密化, 再通过石墨化过程使 HfOCl₂ 转化为 HfC, 最终制备出 HfC 含量在 0 wt% ~ 11.5 wt% 的 C/C-HfC 复合材料。2800°C、60 s 氧乙炔烧蚀性能测试发现, 添加 HfC 可显著改善 C/C 复合材料的抗烧蚀性能: 当 HfC 添加量为 6.5 wt% 时, C/C 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.4 μm/s 和 0.12 mg/(cm²·s)。与上面提及的 Xue 等人的工作^[120]不同, Li 等人工作^[141,142]中采用的烧蚀温度更高, 烧蚀过程中形成的熔融 HfO₂ 可填补材料表面的裂纹与孔隙, 从而抑制了碳基体的氧化, 降低了材料烧蚀率。

ZrC 的熔点 (3540°C) 与碳升华的温度 (3550°C) 接近, 但其密度 (6.6 g/cm³) 远远低于 TaC (14.5 g/cm³) 和 HfC (12.7 g/cm³), 而且价格低廉。此外, ZrC 良好的抗氧化性能、高强度和高硬度也可以有效地改善 C/C 复合材料在固体火箭发动机上的服役效果。Shen 等人^[145]以 ZrOCl₂·8H₂O 作为原料, 采用原位反应法制备了 C/C-ZrC 复合材料, 然后在小型发动机烧蚀系统上对所制备的材料进行了烧蚀行为研究 (发动机燃烧温度为 3361 K ~ 3386 K, 烧蚀时间为 3 s ~ 4 s, 燃烧室气压为 0.5 MPa ~ 15.8 MPa), 并与在氧乙炔环境下测得的烧蚀性能进行了对比^[173]。研究发现, 材料烧蚀过程中由于 ZrC 与含氧物质发生的各种化学反应吉布斯自由能较低, 因此 ZrC 优先发生氧化从而减少了碳基体的氧化。固态 ZrO₂ 的融化与液态 ZrO₂ 的蒸发将燃烧气体产生的大量热量带走, 从而减少了对碳基体的侵蚀, 显著改善了 C/C 复合材料的烧蚀性能。但是材料在高温高压含颗粒物燃烧气体环境下的烧蚀率比氧乙炔烧蚀下更高, 材料表面形成了大量烧蚀坑、ZrO₂ 颗粒、圆锥形纤维、不规则的 C 块

(如图 16 所示)。不同烧蚀率与烧蚀行为与烧蚀机理有关。固体火箭发动机环境的主要烧蚀机理是热化学烧蚀和机械剥蚀, 而氧乙炔环境的烧蚀机理主要为热化学烧蚀^[145,173]。

TaC 凭借其高达 3880°C 的熔点以及高温下良好的机械性能, 已经成为另一种常用于制造固体火箭推进器热结构件 C/C 复合材料的改性组元。Xiong 等人^[112]以 TaCl₅-C₃H₆-H₂-Ar 混合物为原料, 将 PyC 和 TaC 采用 CVI 工艺交替沉积, 制备出了 C/C-TaC 复合材料。该材料中 TaC 含量为 14 vol%, 在 2000 K 氧乙炔环境下烧蚀 120 s 后呈现出良好的烧蚀性能^[174]。此外, 目前已有报道表明在石墨纤维上采用化学气相沉积 (Chemical Vapour Deposition, CVD) 工艺共沉积 HfC-TaC 得到的复合材料可用作火箭推进器的材料。该材料中 HfC/TaC 重量比为 7:3, 经两次 5 s、0.5 MPa 考核后没有失效^[148]。这说明 CVI/D 工艺制备的 HfC/TaC 复合材料具有优良的抗氧化、抗烧蚀性能。若考虑到 Hf、Zr 和 Ta 三种分子的气相浸渗工艺的相对难易程度, HfC/TaC 似乎更适合于制备 C/C 复合材料表面抗烧蚀涂层。但是研究发现, TaC 的加入会严重降低 C/C 复合材料在氧乙炔和小型发动机考核下的烧蚀性能, 这主要是因为烧蚀过程中形成的 Ta₂O₅ 会在燃气冲击下发生严重的机械剥蚀^[165]。

结合上述讨论, 总体来说难熔金属碳化物的加入可有效改善 C/C 复合材料在不同烧蚀环境下的烧蚀性能。烧蚀环境对 C/C-Hf(Zr,Ta)C 复合材料的烧蚀性能具有显著影响。烧蚀性能的改善主要是因为碳化物氧化时会消耗大量氧气、氧化物在材料表面形成氧隔绝层以及更高温度下氧化物升华时可吸收带走大量热量。与单纯的氧乙炔环境相比, 固体火箭发动机工作环境中氧化条件较为温和, 但热冲击和机械冲击更为苛刻, 因此 C/C-Hf(Zr,Ta)C 复合材料具有更广阔的应用前景。目前 C/C 复合材料的主要失效原因是由于在含颗粒物高温、高压、高速燃气的冲击下, 基体与碳化物发生机械剥蚀, 导致基体材料受到氧化而失效, 所以科研人员越来越重视对碳化物与碳基体结合强度的研究。

C/Hf(Ta,Zr)C 复合材料: C/C-Hf(Zr,Ta)C 复合材料含有碳和碳化物两种基体, 而仅含有 Hf(Zr,Ta)C 基体的 C/Hf(Zr,Ta)C 复合材料也已成功制备。Kim 等人^[147]利用短石墨纤维与 TaC 粉未经冷压和热等静压工艺制备出了 C/TaC 复合材料。然而, 由于热等静压过程中碳纤维很容易受到临近

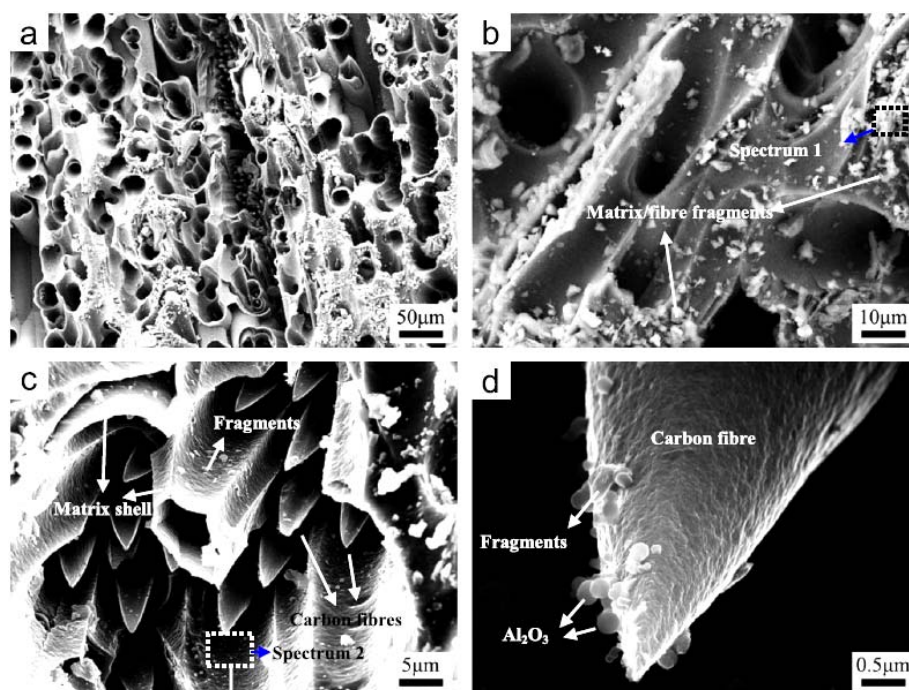


图 16 C/C-ZrC 复合材料喉衬发动机考核后的显微形貌^[173]
Figure 16 SEM images of a C/C-ZrC composite nozzle throat after SRM ablation^[173]

TaC 颗粒造成的物理损伤, 所以为了提高复合材料的性能, 必须在碳纤维表面涂覆一层高硬度的界面层。

与金属 Ta 和 Hf 相比, Zr 的熔点 (1855°C) 更低, 且更容易在较低温度下与 C 基体反应形成 ZrC。Ulramet 公司^[175]以多孔的 C/C 骨架与熔融的 Zr 进行反应, 通过 RMI 法制备出了 C/ZrC 复合材料, 并对其显微结构进行了详细的研究。结果表明, C 纤维束周围被连续的 ZrC 层包围, 岛状的 ZrC 颗粒分散在 α -Zr-ZrC 相内。该公司制备的用于燃烧室的 C/ZrC 复合材料通过了 NASA Glenn 4350°F (2400°C) 环境下的液体火箭发动机服役测试^[175]。

与金属锆相比, Zr-Cu 金属间化合物的熔点更低 (如 Zr_2Cu 熔点 1000°C), 可在更低温度下形成流动态并与 C 反应, 因此引起了广大学者的关注。以低熔点的 Zr_2Cu 、ZrCu 和 Zr_7Cu_{10} 为浸渗剂, 在 1200°C 下进行热处理所制备出的 C/ZrC 复合材料 (纤维含量均为 32 vol%), 弯曲强度分别为 62.7、98.2 和 91.1 MPa^[129]。采用氧乙炔烧蚀对上述材料进行考核 (温度 3100°C, 热流量 4187 KW/m², 烧蚀时间 60 s)^[130], 结果表明: Zr-Cu 合金中随着 Cu 含量的增加, 试样的线烧蚀率从 0.0019 $\mu\text{m/s}$ 降至 0.0006 $\mu\text{m/s}$, 但质量烧蚀率则从 0.0006 g/s 增加至 0.0047 g/s。线烧蚀率与质量烧蚀率的相反变化趋势是由于烧蚀过程中含铜量高的复合材料中有较多的铜残留, 铜的蒸发可带走大量的热, 导致材料表面温度更低。该材料在不同阶段的烧蚀机理有所不同: 初期以 C、ZrC 以及金属的氧化为主; 中期主要以金属的蒸发和氧化为主; 末期以 ZrO_2 的熔化、氧气的扩散以及 Cu 的蒸发为主。致密 ZrO_2 层的氧阻挡作用以及残留 Cu 的蒸发吸热作用使该类复合材料具有良好的抗烧蚀性能。

通过以上分析可知, C/ZrC 复合材料在高温下的耐烧蚀性能十分优良, 其烧蚀机理与 C/C-ZrC 材料相似, 即都是以碳纤维的氧化、致密 ZrO_2 层的形成以及液相剥蚀为主。

采用 RMI 工艺制备的材料由于不可避免的残留一些低熔点金属^[130], 会对烧蚀性能产生很大影响。与 PIP 工艺^[174]相比, RMI 工艺是目前制备致密 C/Hf(Zr)C 复合材料比较好的方法, 其成本低, 制备周期也短。但是正如前文所述, RMI 工艺中碳纤维与金属难以避免的反应会降低材料强度。目前研究者们已开发出包括 PyC、SiC、BN、(PyC-SiC)_n 在内的多种界面涂层涂覆在碳纤维表面, 以减少碳纤维的损伤。保护性界面的合理选择与制备以及残留金属含量的有效控制, 可促进 RMI-C/Hf(Zr)C 复合材料的发展。

3.3 飞行器用难熔金属碳化物改性 C/SiC 复合材料

未来高超声速飞行器的服役温度可达 1600°C ~ 2000°C 甚至更高, 其在大气中的服役时间也将更长。因此, 用于这些飞行器的热防护材料必须具有多种优良的性能, 如低密度、耐超高温、高强度、高硬度以及良好的长时抗氧化、烧蚀性能^[47,176]。C/C 复合材料在 450°C 即开始发生氧化, 而 C/SiC 的长时间氧化使用温度也仅为 1650°C^[108-110], 难以满足未来高超音速飞行器对热结构材料提出的使用要求。添加有 SiC 的 ZrB_2 、 HfB_2 、ZrC、HfC 超高温陶瓷基材料被认为是制备高超音速飞行器鼻锥、机翼前缘以及发动机结构件的理想候选材料。由于氧化产物的协同作用, ZrB_2 -SiC 和 HfB_2 -SiC 陶瓷在不同温度区域下具有十分优良的抗氧化性, 而广泛作为高温结构材料使用^[109,170,177-179]。因此, 基于提高 C/C、C/SiC 复合材料的抗氧化性能以及块体超高温陶瓷的使用可靠性考虑, 科研人员开发出 C/C-Hf(Zr)B₂-SiC、C/Hf(Zr)B₂-SiC、C/C-Hf(Zr)C-SiC 和 C/Hf(Zr)C-SiC 复合材料, 以期在高超音速飞行器热防护结构中得到更广泛的应用。

相较于硼化物, HfC-SiC 或 ZrC-SiC 基体更易通过 PIP 和 RMI 工艺添加到多孔的 C/C 和 C/SiC 材料中, 所以备受广大学者的关注。通过 PIP 工艺分别以锆/铪有机物和 PCS 做为前驱体可快速制备出 C/(C-)SiC-Hf(Zr)C 复合材料。武海棠等人^[180]将 ZrC 和 SiC 混合物前驱体浸渗入多孔的 C/C 材料中, 制备出了不同 ZrC 和 SiC 含量的 C/C-ZrC-SiC 复合材料。该工艺获得的 ZrC-SiC 基体更易分

布在纤维束与纤维层中,同时纳米级的 ZrC 颗粒均匀的弥散在连续的 SiC 相中(如图 17 所示)。ZrC-SiC 的含量对复合材料的性能具有较大影响。随着 ZrC 体积分数由 0 增加至 19.38% 以及 SiC 体积分数从 59.04% 降至 20.45%,材料的孔隙率由 3.79% 逐渐增加到 18.92%。ZrC 还可显著改善 C/SiC 材料的烧蚀性能,当 ZrC 和 SiC 含量分别为 17.45 vol% 和 24.79 vol%时,材料在 2200°C 下等离子环境烧蚀 300 s 后的烧蚀性能最好。其原因是融化的 SiO₂ 固溶于 ZrO₂ 中形成一体结构,可紧密地覆盖在烧蚀材料表面上,并且还可填补烧蚀表面的裂纹与孔隙。此外,ZrO₂ 还具有非常高的熔化热(ZrO₂: 215.4 kJ/mol; SiO₂: 8.82 kJ/mol),熔化过程可带走大量热量,从而降低材料表面温度^[181]。然而,有文献报道 SiC 的添加可降低 C/ZrC 复合材料在更高温度下的耐烧蚀性能^[174]。C/ZrC 材料在 2700°C 下的线烧蚀率与质量烧蚀率随着 SiC 含量的增加而增加,与同条件下的 C/SiC 的烧蚀结果相比,C/ZrC 大大优于 C/SiC 烧蚀性能。但是在 1200°C ~ 2200°C 的气流冲刷下 C/ZrC 的抗氧化性能很差,这是由于氧化后形成的多孔 ZrO₂ 层含有大量氧空位,而且氧化层与基体的结合性很差,极易脱落^[174]。SiC 的添加可显著改善 C/ZrC 在 1200°C ~ 1700°C 中温区抗氧化性能,这主要是由于氧化后材料表面形成氧化硅层;而液相 SiO₂ 与固态 SiO₂ 的协同作用使得材料在 1700°C ~ 2200°C (甚至更高)的氧化性能也可大幅度提高^[177,182,183]。所以,综合考虑材料的抗氧化和抗烧蚀性能,含适当 SiC 和 ZrC 的 C/ZrC-SiC 复合材料更适合应用于未来高超音速飞行器热防护结构中。

RMI 工艺也常被用于制备 C/(C-)SiC-Hf(Zr)C 复合材料。Li 等人^[123]以 Zr、Si、C 和 ZrO₂ 粉末混合物与多孔 C/C 材料为原料,采用 RMI 工艺在 2300°C 下热处理制备了 C/(C-)SiC-Hf(Zr)C 复合材料。选用一些低熔点的 Si-Zr 金属间化合物代替 Si-Zr 粉末可有效降低 ZrC-SiC 基体的制备温度(可低至 1800°C)^[124]。Li 等人^[141]还以含锆、硅混合粉末与酚醛树脂的料浆为原料经 4 次反复浸渗,通过原位反应法制备了 3D C/ZrC-SiC 复合材料,其热处理温度仅为 1500°C。研究发现,原位反应后生成的一层 ZrC 涂层界面可减小中间相对机械性能的影响,不含界面的 3D C/ZrC-SiC 复合材料制备周期很短且弯曲强度与含界面层的材料相比略有下降。该材料在温度 2400 K、热流 25120 KW/m²、600 s 等离子风洞烧蚀后,线烧蚀率与质量烧蚀率分别为 0.0009 mm/s 和 0.001 g/s,抗烧蚀性主要来源于表面形成了一层 SiO₂-ZrO₂ 的玻璃层。C/(C-)SiC-Hf(Zr)C 复合材料也可采用上述方法制备。

综上所述,与 C/C 和 C/SiC 复合材料相比,C/C-SiC-Hf(Zr)C 和 C/SiC-Hf(Zr)C 在超高温氧化环境下的长时抗氧化、抗烧蚀性能更好。烧蚀性能的提升在于 1200°C ~ 1700°C 中温下生成了一层保护性氧化硅层、1700°C ~ 2200°C 高温下生成了 ZrO₂-SiO₂ 固溶体与固态 ZrO₂。所以,对于 1700°C 以上服役的 C/(C-)SiC 复合材料来说,ZrC 的加入可改善其氧化烧蚀性能;而对于 SiCC/(C-)Hf(Zr)C

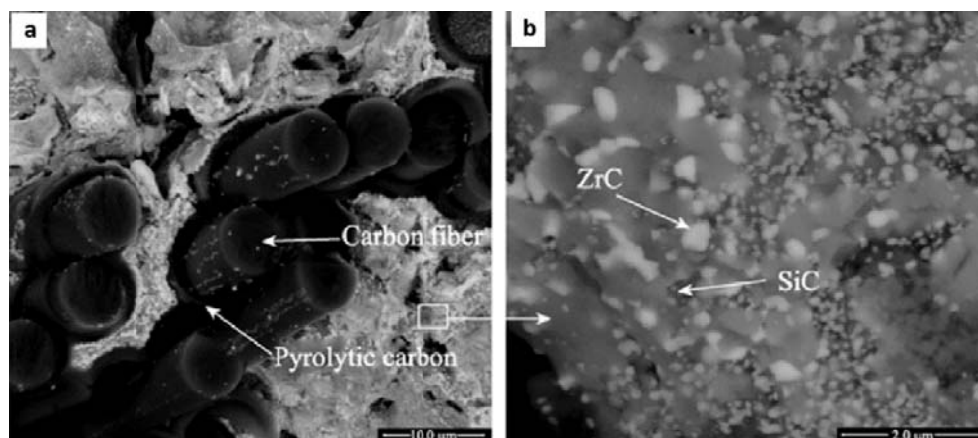


图 17 PIP 工艺制备的 C/ZrC-SiC 复合材料微观结构^[180]
Figure 17 Microstructure of C/ZrC-SiC composite prepared by PIP^[180]

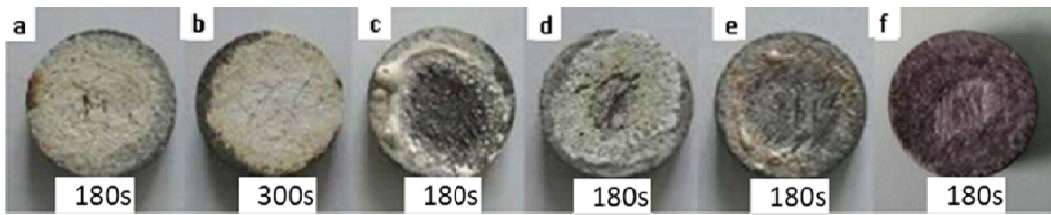


图 18 不同组成的 C/C-UHTC 复合材料在热流密度 2380 kW/m² 下烧蚀 180 s 或 300 s 后的表面形貌^[135]
 Figure 18 The surface morphologies of different C/C-UHTC composites after being ablated for 180 s or 300 s under a 2380 kW/m² heat flux^[135]
 (a) C/C-ZrB₂; (b) C/C-4ZrB₂-1SiC; (c) C/C-1ZrB₂-2SiC; (d) C/C-2SiC-1ZrB₂-2HfC, (e) C/C-2SiC-1ZrB₂-2TaC; (f) C/C

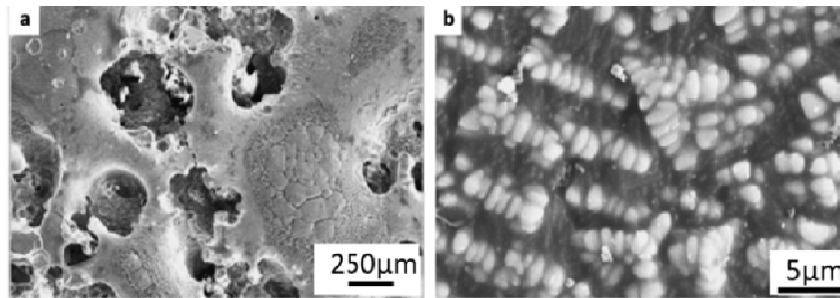


图 19 C/C-4ZrB₂-1SiC 复合材料在 2380 kW/m² 热流密度下 300s 烧蚀后形貌^[135]
 Figure 19 Ablated surface morphology of C/C-4ZrB₂-1SiC under a 2380 kW/m² heat flux for 300 s^[135]

复合材料来说, SiC 的引入则可提升在 1200°C ~ 2200°C (甚至更高) 下服役的抗氧化性能, 但温度高于 2500°C (甚至更低) 时, 则具有相反的结果^[137,174]。

3.4 碳纤维增强硼化物超高温陶瓷复合材料

由于 Zr(Hf)B₂-SiC 在低、中、高以及超高温下都具有优良的抗氧化性能^[149,170,177,178], 所以含有 Zr(Hf)B₂-SiC 的 C/(C-)SiC 复合材料也得到了广泛的研究。

为了研究 UHTC 基体种类和成分对烧蚀性能的影响, Tang 等人^[135]采用浆料浸渍工艺将一系列

含有 ZrB₂ 的陶瓷混合粉末引入到碳纤维预制体中, 随后采用 CVI 工艺致密化, 制备出一系列含有相同陶瓷基体含量的改性 C/C 复合材料 (C/C-ZrB₂、C/C-4ZrB₂-1SiC、C/C-1ZrB₂-2SiC、C/C-1ZrB₂-2SiC-2HfC、C/C-1ZrB₂-2SiC-2TaC), 并采用氧乙炔烧蚀手段研究了 UHTC 的添加、烧蚀热流以及烧蚀时间对 C/C-UHTC 复合材料的影响。在 2700°C、热流 3920 kW/m² 的烧蚀条件下, C/C-ZrB₂ 复合材料的抗烧蚀性能更好; 而在较为温和的 1900°C、热流 2380 kW/m² 条件下, C/C-4ZrB₂-1SiC 复合材料烧蚀性能更好 (图 18 ~ 图 20)。研究还发现, 在 ZrB₂ 基体中引入 HfC 可改善材料的抗烧蚀性能, 但加入 TaC 则会降低材料的抗烧蚀性能, 其原因在于高温下形成了低

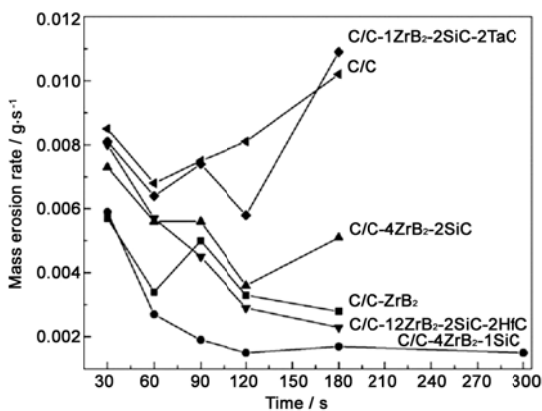


图 20 C/C-UHTC 和 C/C 复合材料在 2380 kW/m² 热流下的质量烧蚀率^[135]
 Figure 20 Mass erosion rates of C/C-UHTC and C/C composites under a 2380 kW/m² heat flux^[135]

粘度的 Ta_2O_5 。

Paul 等人^[137]采用料浆法将 ZrB_2 、 $ZrB_2-20vol\%SiC$ 、 $ZrB_2-20vol\%SiC-LaB_6$ 、 HfB_2 和 HfC 分别加入 C/C 复合材料中制备了系列复合材料, 研究发现: 相比 Zr 基陶瓷, 加入 Hf 基陶瓷粉末的复合材料抗氧化性能更好, 但 SiC 和 LaB_6 的加入并未改善材料在 2500°C 以上的抗氧化性能。

上述工作表明 $Zr(Hf)B_2-SiC$ 的加入可改善 C/C 材料的烧蚀性能使其接近零烧蚀。要想获得零烧蚀材料, 则可用具有较好抗氧化性的 SiC 基替代易氧化的 C 基体。Tang 等人^[151,142]采用电耦合 CVI 工艺在 ZrB_2 粉末-碳纤维混合预制体中引入 SiC 基体制备了 C/ ZrB_2-SiC 复合材料, 并对其热物理性能和氧化、烧蚀性能进行了研究。不同温度下静态氧化实验表明, C/ ZrB_2-SiC 复合材料与 C/SiC 材料相比具有明显的抗氧化性能优势。C/ ZrB_2-SiC 氧化过程中, 试样表面在 1000°C 以下形成了以 B_2O_3 为主的玻璃相, 1200°C 时表面生成了硼硅酸盐和 SiO_2 为主的玻璃相, 1400°C 时形成了 SiO_2 玻璃相, 这些玻璃相可以在不同温度下保护裸露的碳纤维, 填补孔隙和显微裂纹实现氧化防护。但是在 1200°C 以下, C/SiC 表面难以生成大量 SiO_2 玻璃相, 使其在该温度以下的抗氧化性能不理想。对该材料进行了 2000°C 下 650 s 电弧风洞烧蚀考核, 结果为零烧蚀。其抗烧蚀性能主要依赖于不同烧蚀阶段形成的 B_2O_3 、硼硅酸盐、 SiO_2 、 ZrO_2 、 $ZrSiO_4$ 以及 SiO_2-ZrO_2 固溶体相的协同作用。

C/(C-)SiC-Hf(Zr) B_2 复合材料也可以用含 Si、Zr 有机物为前驱体, 经 PIP 工艺制备, 也可采用 SI 与 PIP 混合工艺将硼化物、SiC 添加到复合材料中^[107,136,184]。

总体上说, 改性组元的组分与含量会对 C/(C-)SiC-Hf(Zr) B_2 复合材料的烧蚀性能产生较大影响。目前研究表明 SiC 的加入可降低 C/(C-)Hf(Zr) B_2 复合材料在 2500°C 以上的烧蚀性能, 原因是会导致复合材料表面出现严重的机械剥蚀; 但是加入 SiC 可改善材料在 800°C ~ 2200°C (或更高) 温度区间内的烧蚀性能, 其原因在于在该温度区间下生成的玻璃相可以降低氧渗透率, 同时玻璃相弥散在固态 Hf(Zr) O_2 骨架内, 也可提高玻璃相的稳定性。以 SiC 基体取代 C/C-SiC- ZrB_2 中的碳基制备 C/SiC- ZrB_2 复合材料可实现从近零烧蚀到零烧蚀的转变, 其抗烧蚀性能来自于 B_2O_3 、硼硅酸盐、 SiO_2 、 ZrO_2 、 $ZrSiO_4$ 以及 SiO_2-ZrO_2 固溶体相的形成。与 Zr 基复合材料相比, C/(C-)SiC-Hf B_2 复合材料具有相似的烧蚀机理, 但抗氧化性能更好。与 C/(C-)Hf(Zr)C-SiC 相比, C/(C-)SiC-Hf(Zr) B_2 复合材料在更广的温度区间内都具有良好的抗氧化性能, 主要是由于 800°C ~ 1000°C 相对较低的温度下氧化时, 材料表面可生成大量含硼氧化物, 在 1000°C ~ 1700°C 中温氧化环境下, 材料表面会生成硼硅化物与 SiO_2 液相, 而在 1700°C ~ 2200°C (甚至更高) 高温下材料表面会形成 SiO_2-ZrO_2 固溶体以及固相 ZrO_2 稳定的玻璃相。

3.5 多功能碳纤维增强 UHTC 基复合材料的设计

对于复合材料来说, 良好的可设计性可以满足不同的使用要求。对于碳纤维增强复合材料, 为了满足不同的使用需求, 不仅是上文中提及的组分、含量、结构可以被设计, 碳纤维、超高温陶瓷基体、孔隙等的分布也可以进行设计以达到预期材料性能。目前关于通过复合材料结构构筑来实现材料多种功能化的报道还很少, 有待深入研究。

将超高温陶瓷引入到 C/SiC 复合材料中可显著改善其烧蚀性能。但是高超音速飞行器热防护系统面板长时间可重复使用、零烧蚀等使用需求特征决定了热防护材料的烧蚀主要发生在材料表面, 因此, 引入到 C/SiC 内部的超高温陶瓷对烧蚀性能贡献甚微, 反而还会因为超高温陶瓷较高的密度而使 TPS 防护面板的重量增加。所以从抗烧蚀和减重两方面要求出发, Hu 等人^[119]首先采用快速 CVI 工艺制备两侧多孔而中心致密的 C/SiC 毛坯, 随后通过 PIP 工艺将 SiC- ZrB_2-ZrC 基体引入到外侧多孔区, 最终制备出了具有一体化三明治结构的复合材料 (图 21), 其中外层材料厚度为 1.5 mm,

ZrB₂-ZrC 含量为 14.5 vol%。复合材料的弯曲强度为 237 MPa、拉伸强度为 173 MPa、热导率为 7.7 W/(m·K)~8.2 W/(m·K)。与 C/SiC 复合材料相比,该三明治结构材料具有更好的烧蚀性能,在 1850°C 氧乙炔循环烧蚀与单次烧蚀考核 1000 s 后,线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.415 μm/s、0.0252 mg/s 和 1.30 μm/s、0.0335mg/s。此外,材料经 1000 s 的循环和单次烧蚀后仍具有很高的强度,循环烧蚀 1000 s 后弯曲强度仅下降了 8%,单次烧蚀 1000 s 后弯曲强度也仅下降了 9%~13%。

热防护结构中,厚度方向上低的热导率可大幅度降低热防护系统面板背面温度,以减轻防护板下面隔热材料的热载荷。降低热导率最直接有效的方法就是提高材料的孔隙率。但对于碳纤维增强陶瓷基复合材料来说,密度降低往往意味着材料强度的急剧下降。所以为了同时获得较低厚度方向上的热导率与低密度,同时又不会降低材料的强度,Hu 等人^[185]又采用 SI 与 CVI 工艺制备了内层为多孔 C/C-ZrB₂-SiC、两边的外层分别为致密 C/C-ZrB₂-SiC 和 C/C-SiC 的三明治复合材料(图 22):致密 C/C-ZrB₂-SiC 表层可作为 TPS 防护面板的迎风面材料,以获得超高温服役环境下的耐烧蚀性;多孔的 C/C-ZrB₂-SiC 层可同时实现材料热导率与密度的降低;两侧致密层则可提供良好的机械性能。该复合材料可在 1850°C 下经受长达 1000 s 的烧蚀考核,线烧蚀率仅为 0.79 μm/s。与采用同样纤维预制体经 CVI 工艺制备的 C/SiC 材料相比,其厚度方向上的热导率显著降低,且强度下降很小(表 3)。双致密外层设计的复合材料可通过基体裂纹扩展、界面开裂(脱粘)以及纤维断裂等多种机制来抵抗弯矩,并释放断裂能,这正是该材料能够突破传统陶瓷基复合材料对密度的巨大依赖而获得良好机械性能的原因。所以,以致密 C/C-ZrB₂-SiC 和 C/C-SiC 为外层、多孔 C/C-ZrB₂-SiC 为内层的

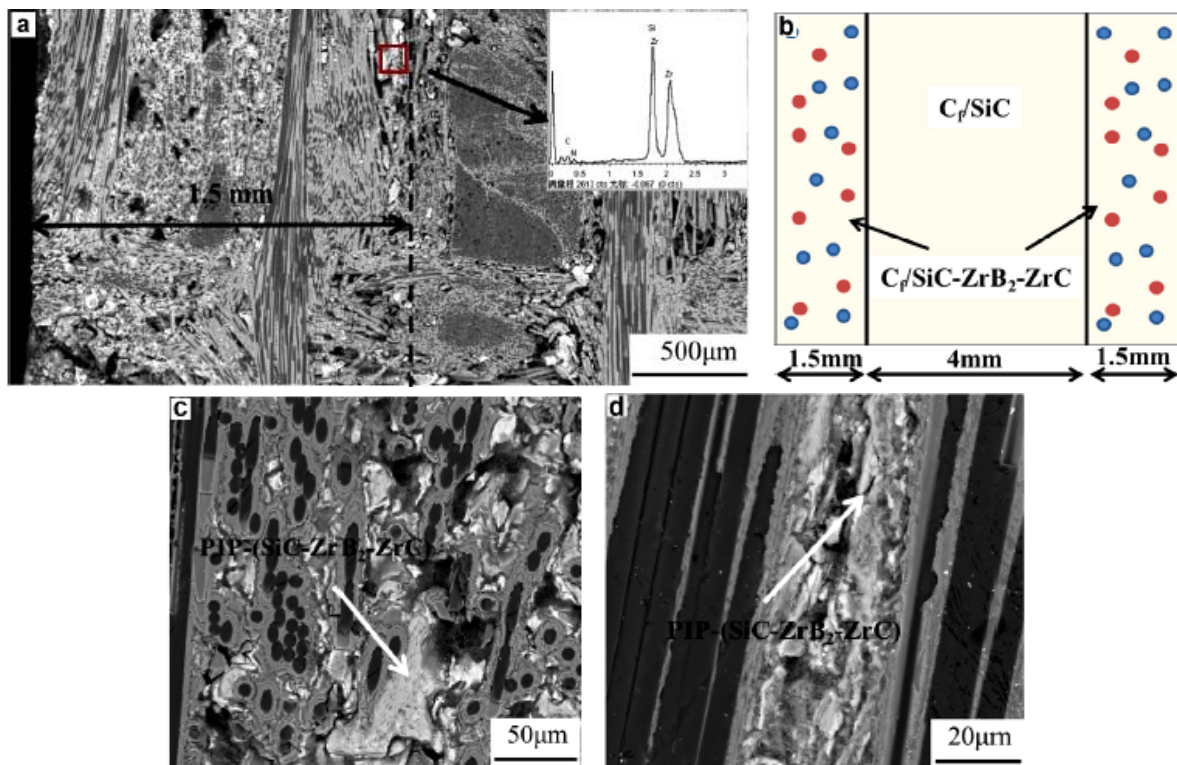


图 21 三明治结构 C_f/SiC-ZrB₂-ZrC 复合材料背散射 SEM 形貌及结构示意图: (a) 截面低倍形貌; (b) 结构示意图; (c,d) 纤维束间和层间基体分布^[119]。(c,d) 中箭头所指为 PIP-(SiC-ZrB₂-ZrC) 基体
 Figure 21 Backscattered electron images and schematic of the sandwich-structured composites: (a) low magnification of the cross-section; (b) schematic of the composite; (c,d) higher magnifications of the region in and between bundles of the C_f/SiC-ZrB₂-ZrC composites, respectively^[119]. Allows in (c) and (d) indicate the PIP-(SiC-ZrB₂-ZrC) matrix.

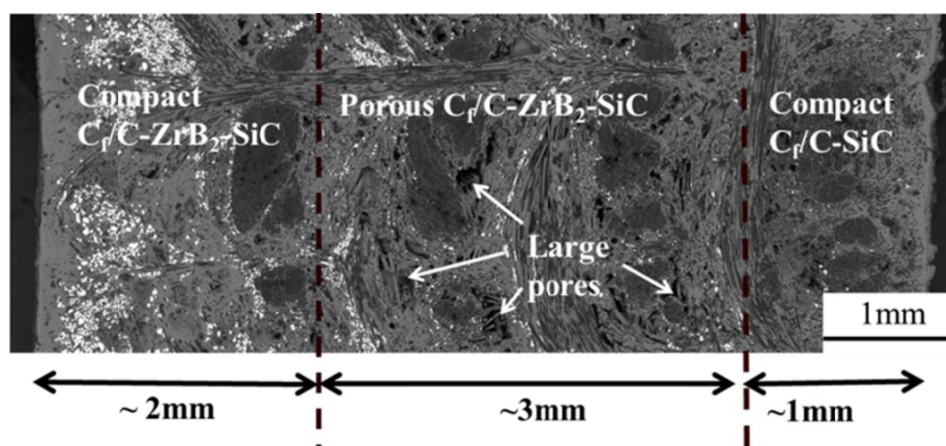


图 22 一体化结构复合材料截面背散射形貌

Figure 22 Backscattered electron images showing the microstructure of the integrated composite

表 3 一体化结构复合材料和 C/SiC 复合材料性能对比

Table 3 Comparison between the properties of the integrated composite and C/SiC composite

	Density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Flexural strength / MPa	TC* (24.5°C) / $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Linear ablation rate / $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Integrated composites	1.65 ± 0.05	260 ± 31	3.29 ± 0.25	0.79 (1000 s)
Dense C/SiC	2.10 ± 0.10	310 ± 30	9.40 ± 0.40	1.40 (400 s)

* TC: thermal conductivity along Z-axis.

三明治结构可同时提高复合材料的烧蚀性能，降低材料密度、热导率，并获得良好的机械性能。

目前，科研人员对碳纤维增强陶瓷基复合材料的研究主要集中在制备均一结构材料体系以提高材料的抗烧蚀性能这一主要目标上。对于构筑非均质结构以实现材料多功能这一方向研究报道还很少。我们认为，从复合材料的多功能设计和构筑思路出发，通过调整超高温陶瓷的组成和含量可以实现材料不同温度段的烧蚀、氧化防护，通过调节材料空隙结构、纤维预制体含量和结构以及超高温陶瓷的分布可以实现不同密度、强度和热物理性能材料的调控。因此，材料宏观和微观结构构筑将是未来碳纤维增强超高温陶瓷基复合材料的一个重要发展方向。

3.6 发展方向

C/C-SiC-UHTC 和 C/UHTC 复合材料以其优异的超高温性能 (如抗氧化、烧蚀性能、高强度、好的断裂韧性和损伤容限以及抗热震性) 在固体火箭发动机和高超音速飞行器热防护结构中展现出良好的应用前景。超高温陶瓷的引入方式涵盖了固、液、气等多种形式。PIP 与 RMI 工艺是引入 Zr(Hf)C 的主要工艺；PIP 和 SI 是引入 Hf(Zr)C-SiC 或 Zr(Hf)B₂ 的主要工艺；而 CVD/I 则更适合制备超高温陶瓷涂层。低成本、高效率制备先进碳纤维增强超高温陶瓷基复合材料是广大学者们的长期追求的目标。

从使用环境角度看，C/C-SiC-UHTC 和 C/UHTC 复合材料的性能优化可通过对其组元的构成、含量以及结构进行合理的设计来实现。在高性能固体推进剂燃烧形成的严酷热机械、化学环境下，Hf(Zr, Ta)C 是目前已知较好的可用于提高 C/C 材料的抗机械侵蚀、烧蚀性能的改性剂。Hf(Zr)C-SiC 和 Hf(Zr)B-SiC 则是目前改善 C/C 和 C/SiC 在 2200°C 以下的广泛温度区域内长时抗氧化、烧蚀性能的改性剂。不过，SiC 的加入会降低 C/(C-)Hf(Zr)C 和 C/(C-)Hf(Zr)B₂ 在 2500°C (或略低于该温度) 以

上的烧蚀性能。 $C/(C-Hf(Zr,Ta))C$ 复合材料的烧蚀机理为碳化物的耗氧作用、氧化膜的氧阻挡作用、氧化物的熔化与蒸发的热消耗作用。而对于 $C/(C-SiC-Hf(Zr))C$ 和 $C/(C-SiC-Hf(Zr))B_2$ 复合材料, 其主要烧蚀机理为低氧气扩散率的玻璃相的氧阻挡作用以及 $Hf(Zr)O_2$ 固相低熔点玻璃相的支撑所起到的抵抗机械冲刷作用。

通过改变碳纤维、超高温陶瓷基体、孔隙的分布来实现材料的结构构筑将是碳纤维增强超高温陶瓷基复合材料未来的一个重要发展方向。通过合理的结构设计, 可使复合材料获得最优的综合使用性能, 通过调整超高温陶瓷的组成和含量可以实现材料不同温度段的烧蚀、氧化防护, 通过调节材料空隙结构、纤维预制体含量和结构以及超高温陶瓷的分布可以实现不同密度、强度、和热物理性能材料的制备。

4 大面积隔热材料

空天飞行器上使用的大面积陶瓷隔热材料主要包括陶瓷纤维刚性隔热瓦和陶瓷纤维柔性隔热毡两大类。本章将对这两类大面积热防护材料进行系统的介绍。

4.1 陶瓷纤维刚性隔热瓦

陶瓷纤维刚性隔热瓦是航天飞行器热防护系统中隔热材料的典型代表, 在飞行器热防护系统中大量使用。1981 年 4 月, 世界上第一架航天飞机“哥伦比亚”号试飞成功, 标志着作为航天飞机热防护系统主体的陶瓷纤维隔热瓦取得巨大成功。该航天器表面上贴了 24300 块隔热瓦^[186]。在随后的 30 年里, 航天飞行器迎风面的大面积隔热均采用了这种材料, 至今已完成了 140 余次飞行任务。在相当长的时间内陶瓷纤维刚性隔热瓦一直是航天飞行器大面积防隔热结构设计的重要方案^[187,188]。

在陶瓷纤维隔热瓦研究方面, 美国一直领先于国际上其它国家, 其研制的隔热材料具有指导和借鉴意义。美国陶瓷纤维刚性隔热瓦的研制工作始于 20 世纪 60 年代。Lockheed 公司于 1972 年研制出了第一代陶瓷纤维隔热瓦, 并于 1975 年扩大生产。第一代陶瓷纤维隔热瓦材料体系是石英纤维型^[21], 也是美国航天飞机轨道飞行器最早使用的陶瓷纤维刚性隔热瓦, 从 1966 年开始研制, 直到 1973 年, NASA 才决定将该类材料定为航天飞机耐热基准材料。

第一代陶瓷纤维刚性隔热瓦有两个不同密度的牌号, 即密度为 0.144 g/cm^3 的 LI-900 和密度为 0.352 g/cm^3 的 LI-2200。LI-900 以纯度为 99.7% 的无定形石英纤维为骨架、以硅溶胶为粘结剂在 1288°C 烧结而成。LI-2200 同样是以高纯无定形石英纤维为骨架、以硅溶胶为粘结剂, 但原料中加入了 2% 左右的超细 SiC 粉, 增加了隔热材料在高温中遮挡红外辐射的能力, 烧结温度也相应提高到 1327°C ^[189]。此外, 由于隔热瓦表面积大、强度低、脆性大、气孔率高、辐射率低等性能缺点, 其表面通常需要涂覆连续的涂层以起到防水、增强作用以及提供高的辐射率^[190]。根据表面涂层的不同, 第一代隔热瓦又可以分为两类^[188]: 涂有黑色高辐射率涂层的高温可重复使用表面隔热瓦 HRSI (High-Temperature Reusable Surface Insulation), 应用于 $650^\circ\text{C} \sim 1260^\circ\text{C}$ 的高温区域; 涂有白色高辐射率涂层的低温可重复使用表面隔热瓦 LRSI (Low-Temperature Reusable Surface Insulation), 应用于 $370^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ 的较低温区域。

随着可重复使用空间飞行器的发展对陶瓷纤维隔热瓦性能要求的不断提高, NASA Ames 研究中心于 1978 年前后研制出了第二代陶瓷纤维刚性隔热瓦——氧化硅纤维 + 氧化铝纤维型纤维耐火复合隔热材料 (FRCI)。FRCI 是一种强度更高、密度小、能经受多次热冲击破坏的隔热材料, 其主要成分为石英纤维和硼硅酸铝纤维 (Nextel), 同时还含有少量的 SiC 粉末作为反红外辐射遮光剂。Nextel 纤维中约含有 14% 的氧化硼, 高温烧结时氧化硼能够阻止石英纤维的析晶现象, 同时起

补充材料 C

哥伦比亚航天飞机

哥伦比亚号航天飞机是美国第一架正式服役的航天飞机, 1981年4月12日首次发射。这架航天飞机总长约 56 m, 翼展约 24 m, 起飞重量约 2040 t, 起飞总推力达 2800 t, 最大有效载荷 29.5 t。它的核心部分轨道器长 37.2 m, 大体上与一架 DC-9 客机的大小相仿。每次飞行最多可载 8 名宇航员, 飞行时间 7 d 至 30 d, 航天飞机可重复使用 100 次。航天飞机集火箭, 卫星和飞机的技术特点于一身, 能像火箭那样垂直发射进入空间轨道, 又能像卫星那样在太空轨道飞行, 还能像飞机那样再入大气层滑翔着陆, 是一种新型的多功能航天飞行器。

2003年2月1日, 载有七名宇航员的美国哥伦比亚号航天飞机在结束了为期 16 天的第 28 次太空任务之后, 返回地球, 但在着陆前发生意外, 航天飞机解体坠毁。七名宇航员全部遇难。

2003年5月6日, 负责调查“哥伦比亚”号航天飞机解体之谜的独立委员会在对种种数据进行综合分析后认为, 这架航天飞机在起飞时左翼遭到从燃料箱上脱落的泡沫绝缘材料撞击, 结果造成机体表面隔热保护层出现了大面积松动和破损, 最终导致在返航途中因超高温空气入侵而彻底解体。

高温粘结剂作用, 有助于提高隔热瓦的耐高温性。但 Nextel 纤维的加入也相应增加了隔热瓦的热导率和热膨胀系数^[22]。

第三代陶瓷纤维刚性隔热瓦为氧化硅纤维 + 氧化铝纤维 + 硼硅酸纤维型氧化铝增强热屏蔽隔热材料 (AETB), 是一类为改进 FRCI 性能而研制的三元纤维复合隔热瓦^[23]。AETB 的典型成分为: 石英纤维 68 wt%、硼硅酸铝纤维 12 wt%、氧化铝纤维 20 wt%; 其中, 石英纤维和氧化铝纤维的直径为 1 μm ~ 3 μm , 硼硅酸铝纤维的直径为 5 μm ~ 10 μm 。AETB 的制备过程与 LI 系列隔热瓦类似, 不同的是 AETB 中不含 SiO_2 粘结剂, 烧结时没有 SiO_2 粘结剂的粘结作用, 替代方法是高温促使硼硅酸铝中的硼形成氧化硼, 使纤维烧结, 从而使各纤维牢固地结合在一起。但由于硼硅酸铝纤维的直径较大, 加入硼硅酸铝纤维也增加了隔热瓦的热导率。与 FRCI 相比, AETB 的抗拉强度提高了约 20%, 同时氧化铝纤维的加入使 AETB 具有较好的高温稳定性, 1260 $^{\circ}\text{C}$ 时的抗收缩性比 FRCI 提高了 6 倍。AETB 的热稳定性也优于 LI 系列隔热瓦。但是, AETB 的抗析晶性能不如 FRCI, 限制了它在高温下的长期使用^[19]。

尽管 LI-900 和 AETB 隔热瓦在可重复使用的航天飞行器上得到了广泛使用, 但是这两种隔热瓦仍然存在一些不足。其中, LI-900 存在以下两个主要缺陷: (1) 在 1370 $^{\circ}\text{C}$ 长时间加热的环境中收缩很严重; (2) LI-900 及其它全石英纤维型隔热材料与增韧单层纤维隔热涂层 (Toughened uni-piece fibrous insulation, TUF) 之间的匹配性不好, 使用涂层会导致全石英纤维隔热材料出现收缩, 因此, 重复使用航天飞行器在飞行过程中 LI-900 易产生破坏。而 AETB 隔热瓦的热导率比较高, 限制了其应用范围。NASA Ames 研究中心为解决 LI-900 和 AETB 存在的不足, 研制出了一种新型刚性隔热材料 BRI (Boron-Containing Rigid Insulation)^[192]。BRI 主要由 60 wt% ~ 80 wt% 石英纤维、20 wt% ~ 40 wt% 氧化铝纤维和 0.1 wt% ~ 1.0 wt% B_4C 粉组成, 密度为 0.096 g/cm^3 ~ 0.32 g/cm^3 。其中, 石英纤维的存在使 BRI 具有与 LI-900 相似的低热导率, 氧化铝纤维则使 BRI 具有较高的强度和耐高温性能, 可抵御 1540 $^{\circ}\text{C}$ 的高温, 具有与 AETB 相似甚至更好的耐温性和强度, 而 B_4C 粉的作用则使石英纤维和氧化铝纤维在烧结时相互融合在一起。BRI 隔热瓦具有优异的耐温性, 在 1260 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 16 h 的收缩率是 LI-900 的 1/8 ~ 1/7, 是 AETB-8 的 1/2。

从组成上看, BRI 是一个二元系统, 与 FRCI 相比, 只是采用氧化铝纤维替代了硼硅酸铝纤维, 因此从某种意义上说仍然属于第二代陶瓷纤维刚性隔热瓦。

另一种新型陶瓷纤维隔热瓦 HTP (High Thermal Performance) 也属于第二代陶瓷纤维刚性隔热瓦^[193]。和 BRI 一样, HTP 采用氧化铝纤维替代了硼硅酸铝纤维, 但是选用的粘结剂为 BN。以 HTP-12 为例, 其成分为 74.4 wt% 石英纤维、21 wt% 氧化铝纤维、2.7 wt% BN 和 1.9 wt% SiC 粉末, 密度为

0.192 g/cm³。HTP 最初是作为高温高强度环境下美国航天飞机轨道飞行器上 FRCI-12 和 LI-2200 的替代品。HTP 的尺寸稳定性比 FRCI 好, 使用温度高于 1154°C。HTP 具有比 FRCI 和 LI 更高的力学强度, 抗压强度约为 LI 系列的两倍, 在厚度方向的抗拉强度比同密度的 FRCI12 提高约 20%。这是由于 BN 粘接剂的存在使 HTP 中的各个纤维牢固地粘结到一起, 从而比全石英纤维体系隔热瓦有更高的强度。在 HTP 中, 氧化铝纤维的含量对隔热瓦的性能有较大影响: HTP 在厚度和平面方向的抗拉强度随氧化铝纤维含量的增加先增后减小, HTP 的平均热膨胀系数则随着氧化铝纤维含量的增加而增大^[193]。

迄今为止美国所有的 5 架航天飞机其表面均贴有具有高效隔热性能的隔热瓦。“哥伦比亚号”是美国第一架航天飞机, 它表面的隔热瓦是早期的 LI-2200, 包括 HRSI 和 LRSI 两种, 表面涂有反应固化玻璃涂层 RCG (Reaction Cured Glass Coating)。“挑战者号”航天飞机表面贴有两种型号的隔热瓦, FRCI-20 和 LI-2200。“发现号”航天飞机表面贴有波音公司生产的 BRI-16 的隔热瓦, 密度为 0.32 g/cm³, 短时可以承受 1810K 的高温。“亚特兰蒂斯号”是美国第四架航天飞机, 表面的隔热材料又回归 FRCI 系列, 单次飞行耐温可以达到 1810 K, 重复使用的温度最高为 1640 K。“奋进号”航天飞机于 1991 年建造, 用以替代“挑战者号”, 表面的隔热瓦是由 Ames 公司生产的 AETB-20, 密度为 0.32g/cm³, 隔热瓦的涂层是 TUF1。

随着航空航天技术的发展, 美国已经告别了航天飞机时代, 目前主要研制高超声速飞行器和再入式飞行器。在美国的 X 系列试验再入式飞行器中, X-43A 在 2004 年 3 月和 11 月两次试验中成功实现了马赫数分别为 6.8 和 9.8 的飞行。该飞行器上下表面都敷设有带有 TUF1 涂层的 AETB 隔热瓦, 为了保证飞行器大面积热防护隔热瓦的几何外形, AETB 隔热瓦在安装后, 整个机身在大型数控机床上进行加工, 加工完成后再进行整体喷涂 TUF1 涂层, 涂层在室温下固化。由于飞行时间只有十几秒, 大部分隔热材料的厚度在 13 mm 左右。飞行速度在 6.0 Mach ~ 7.0 Mach 之间的 X-51A, 虽然速度较之前的 X-43A 要慢, 但飞行时间更长, 因此对热防护系统的性能要求更高。该飞行器迎风面采用波音公司研制的 BRI-16 隔热瓦为隔热材料, 密度在 0.32 g/cm³, 短时可以承受 1810 K 的高温, 表面的涂层 TUF1 由应变隔离垫粘贴到铝蒙皮上。而目前备受全球关注的 X-37B, 其头锥、迎风面等高温区域则使用了 BRI 刚性隔热瓦和新型的隔热材料——整体增韧抗氧化复合材料 (TUFROC)。

整体增韧抗氧化复合材料 (TUFROC) 防隔热系统具有三个重要特点^[194]: 一是能承受 1700°C 的高温, 高于航天飞机采用的增强 C/C 防热材料的耐受温度, 而且可以重复使用; 二是密度低、质量轻, 航天飞机机翼前缘采用的增强 C/C 防热系统的密度约为 1.6 g/cm³, 而 TUFROC 防隔热系统的密度仅为 0.4 g/cm³, 后者的材料密度仅为前者的四分之一; 三是制造周期短、成本低, TUFROC 防隔热系统制造周期是航天飞机防热系统的 1/6 到 1/3, 成本为 1/10。作为第四代可重复使用防隔热材料, TUFROC 克服了航天飞机隔热瓦的脆性问题, 在抗氧化和抗热冲击性能提升方面进行了很大的改进, 是新一代航天飞行器“非烧蚀型”轻质高强韧性热防护材料的杰出代表。

TUFROC 防隔热系统由美国 NASA Ames 研究中心研制。如图 23 所示, TUFROC 主要有两部分构成: 其外层为难熔、抗氧化的轻质陶瓷/碳隔热材料 ROCCI (Refractory Oxidative-Resistant Ceramic Carbon Insulation); 内层为低密度隔热材料 (AETB 或 FRCI)。外层的 ROCCI 和内层的隔热材料通过互相配合的凹陷和凸起结构连接, 高温热膨胀匹配性能良好。ROCCI 是一种含有玻璃态 Si-O-C (即 SiO_xC_y) 的材料, 通常通过将特种氧基硅烷浸渍到多孔低热导率碳基材料中, 借助于干燥、裂解等工艺获得, 能够抵抗 1700°C 的高温热环境。此外, ROCCI 材料表面还进行了高辐射陶瓷涂层梯度化处理。高辐射梯度涂层主要材料包括: TaSi₂ (具有抗辐射助剂功能)、MoSi₂ (作为第二项添加,

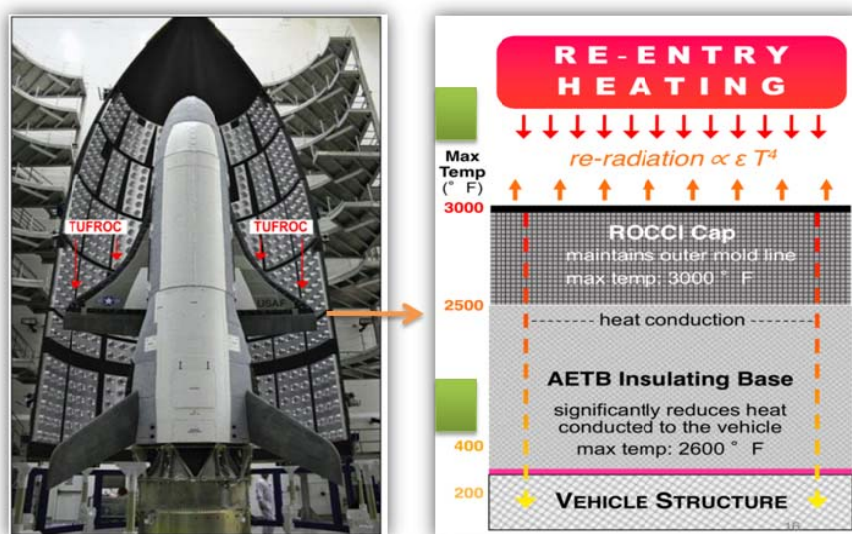


图 23 TUFROC 防隔热一体化复合结构示意图

Figure 23 Structural representation of TUFROC thermal and insulative integrated TPS

具有抗辐射和抗氧化作用)、硼硅酸玻璃 $B_2O_3 \cdot SiO_2$ (作为 B 源具有粘结和抗氧化作用)、 SiB_6 (具有工艺添加剂作用, 具有高辐射剂作用) 等^[29,30]。在这一设计中, 碳基薄壁隔热外层用高效钽基复合材料进行增强, 通过组分设计和工艺控制, 在厚度方向形成一个坚固的梯度表面, 保证了外层在高温环境下的尺寸稳定; 而内层具有超低导热系数的隔热瓦材料阻止了热量的进入, 保护了飞行器的内部结构。目前, 采用 TUFROC 材料制备的翼前缘等极端部位可承受的最高温度有了大幅度提高, 比表面覆有 TUFROC 涂层 AETB 隔热瓦可承受的最高温度高出 $182^\circ C$ ^[195]。

近年来, 国内航天材料及工艺研究所、山东工业陶瓷研究设计院、国防科学技术大学、哈尔滨工业大学、中航复合材料有限责任公司等单位也相继开展了刚性隔热瓦的研制工作, 并取得了一定的研究成果。早在 1994 年, 方明虎等人^[196]便发明了一种轻质、高效耐火隔热材料, 该材料由 SiO_2 纤维和 Al_2O_3 纤维组成, BN 为熔焊剂, SiC 为辐射介质, 主要用于航天载体防热系统中温区 ($650^\circ C \sim 1260^\circ C$) 的大面积隔热。该材料的结构、性能均和美国研制的 HTP 相似, 属于耐 $1200^\circ C$ 的隔热材料。之后, 赵小波等人^[197]发明了一种石英纤维复合隔热材料 (图 24), 其中含有 50 wt% ~ 95 wt% 的熔融石英玻璃纤维、5 wt% ~ 50 wt% 的氧化铝纤维以及微量的 BN 和烧结助剂。该材料具有耐高温 ($1200^\circ C$)、高强度 (厚度方向拉伸强度 $0.5 MPa \sim 0.8 MPa$)、低密度 ($0.2 g/cm^3 \sim 0.4 g/cm^3$) 和隔热效

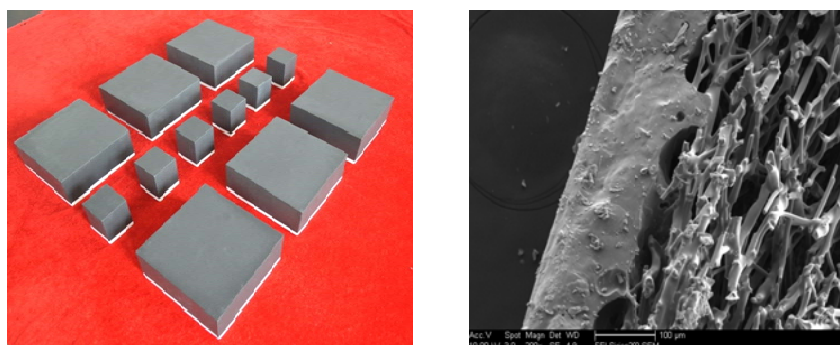


图 24 山东工业陶瓷研究设计院发明的陶瓷纤维隔热瓦产品及微观结构照片

Figure 24 The product and microstructure of the ceramic fiber insulation tile designed by Shandong Industrial Ceramic Research & Design Institute

果好 (常温导热率 0.046 W/m·K) 的特点, 达到了第二代隔热瓦 HTP 的水平, 可用于航天飞行器表面 1200°C 以下的隔热。赵杰等人^[198]以短切莫来石纤维为原料、硅溶胶为粘结剂, 采用浸渍过滤的方法制备了陶瓷隔热材料, 该材料的气孔率高达 89.95%, 体积密度仅为 0.262 g/cm³, 常温耐压强度为 338.16 kPa, 200°C 下导热系数为 0.067 W/(m·K), 具有轻质多孔陶瓷隔热材料的典型特点, 该材料耐温可达 1500°C, 可用于航天飞行器 1500°C 温区以下隔热。孙晶晶等人^[199]采用高温陶瓷纤维和无机粘结剂经过湿法抽滤成型、高温烧结等工艺, 制备了耐 1500°C 的超高温刚性隔热材料, 该材料密度为 0.3 g/cm³ ~ 0.5 g/cm³, 热导率为 0.06 W/m·K ~ 0.09 W/m·K, 压缩强度为 0.6 MPa ~ 1.2 MPa, 在 1500°C 经过 1 h 处理后线收缩率小于 2%。

此外, 鉴于隔热材料气孔率高的特点, 为了提高陶瓷纤维隔热材料的隔热性能, 国内研究人员还将隔热效果更好的气凝胶引入到隔热空隙内, 该研究思路主要借鉴美国第四代隔热材料的研制。例如, 王衍飞等人^[200]以短切石英纤维、硅溶胶、B₄C 粉为原料烧结制备多孔刚性骨架, 以正硅酸乙酯、去离子水和乙醇配制 SiO₂ 溶胶, 多孔骨架浸渍 SiO₂ 溶胶后经超临界干燥制备了 SiO₂ 气凝胶/多孔骨架复合材料。SiO₂ 气凝胶复合的石英纤维刚性隔热瓦具有纳米孔结构, 平均孔径为 39.5 nm, 600°C 和 800°C 热导率分别仅为 0.0335 W/(m·K) 和 0.0404 W/(m·K), 与未复合气凝胶的刚性骨架相比, 高温热导率下降了 40% ~ 50%。此外, SiO₂ 气凝胶填充了隔热瓦骨架中的大部分的空隙, 使得抗弯强度提高了 30%, 并且使刚性隔热瓦的脆性有一定改善。

4.2 陶瓷纤维柔性隔热毡

柔性隔热毡是一种棉被式热防护结构, 主要用于承载不大的较低温区。美国第一架航天飞机在 370°C 以下温区最初使用的是 Nomex 毡, 后来改由聚芳酰胺纤维编织而成的隔热毡^[13]。与刚性隔热瓦材料相比, 隔热毡在重量、成本及安装方面具有更大的优势, 隔热毡在安装过程中, 不需要采用应变隔离垫与冷结构进行缓冲, 有效缩短了安装周期, 同时减少了应变隔离垫带来的重量, 而且隔热毡具有优异的抗热震性能, 不存在热应力问题。

图 25 给出了美国 OV-099 航天飞机上使用隔热毡的分布, 可以看到隔热毡被运用在飞行器机身表面大部分面积, 如上翼、尾翼侧面, 升降舵辅助翼, 刹车装置等部位。

国外对于陶瓷纤维隔热毡研究主要集中在美国和欧洲一些国家。早期陶瓷纤维柔性隔热毡的主要原材料为熔融石英纤维, 该材料具有优异的隔热效果和耐温性能。最早得到应用的陶瓷纤维隔热

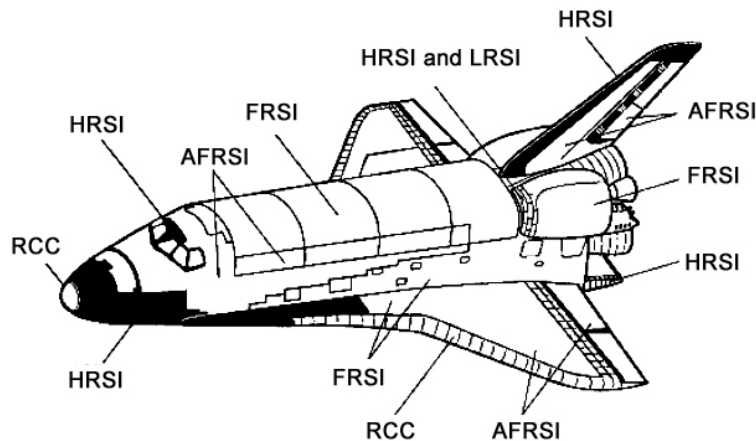


图 25 美国 OV-099 上使用隔热毡的分布
Figure 25 Blanket insulation distribution of US OV-099

毡 FRSI 是将石英纤维毡包在纤维布中,用石英纤维线缝制而成,最高使用温度不超过 815°C。之后, NASA Ames 研究中心对 FRSI 隔热毡进行改进,发展出了增强型隔热纤维毡 AFRSI^[24]。AFRSI 使用硼硅酸铝纤维制成的纤维布和纤维线,多次重复使用最高可达 1037°C,常温常压下的热导率约为 0.033 W/m·K,在飞行速度超过 10 Mach 的 X-51A 高超声速飞行器上大面积使用。此外,FRSI 隔热毡在隔绝超燃冲压发动机的高温辐射热量也有应用^[201]。

随着热防护需求的不断提高, NASA Ames 研究中心又进一步研制出了 CFBI 和 TABI 两种隔热毡^[25,26]。CFBI 隔热毡使用 SiC 纤维线和织物,并且使用了由镀铝的聚酰亚胺反射膜组成的多层结构,室温热导率约为 0.035 W/m·K,略高于 AFRSI,但是耐温性能大幅提高。TABI 隔热毡使用硼硅酸铝纤维织物或 SiC 纤维织物,其内部填充的隔热材料设计成三角棱柱结构。波音公司研制了 CRI (Conformal Resulable Insulation) 隔热毡,其高温面和低温面分别使用了硼硅酸铝纤维布和石英纤维布,中间层则由氧化铝、氧化硅、氧化硼等陶瓷纤维采用缝制工艺制成。CRI 最高使用温度已经达到了 1200°C。X-37B 轨道试验飞行器的背风面大面积隔热材料使用了 CRI 隔热毡。CRI 隔热毡比 FRSI 耐温能力有所提高,主要是因为采用了使用温度更高的硼硅酸铝陶瓷纤维布及纤维线,说明陶瓷纤维性能的优劣直接影响此类隔热材料的使用温度^[106]。

在高温阶段,辐射传热占主要地位。为了降低红外辐射,美国研制了添加遮光剂的陶瓷纤维隔热毡 OFI (Opacified Fibrous Insulation)。OFI 是由陶瓷纤维布和含有遮光剂的陶瓷纤维缝制而成:将氧化锆/氧化铝/氧化硅纤维组合在一起,其使用温度可达 1650°C;而将氧化铝纤维和氧化硅纤维缝制在硼硅酸铝纤维布中,并添加一定量的遮光剂,使用温度就可达 1480°C,1093°C 下的热导率为 0.11 W/m·K^[202]。

美国 3M 公司研制的 Nextel 陶瓷氧化物连续纤维系列产品代表了目前国际上耐高温纤维发展的最高水平。Nextel 纤维具有低透气性、低导热系数、耐酸碱腐蚀、不易收缩延展以及良好的电气绝缘特性等优点。航天方面应用较多的是 Nextel 312 和 Nextel 440 两种规格。用连续的高强度 Nextel 312 纤维织造的 Nextel 312 航天用编织体在温度达 1100°C 的持续高温下依然保持较高的力学性能及柔韧性,而且整体织物几乎不发生收缩变形^[203]。

在欧洲方面,欧洲航空防务集团 Astrium 公司开发了一种表面柔性隔热毡 (FEI),具有高辐射系数和防水的特点,应用在航天飞行器的上表面。德国 MT Aerospace 研制了具有多层组合结构的隔热材料 MLI (Multi Layered Insulation),最高使用温度可达 1600°C,这种隔热材料与美国研制的 CFBI 隔热毡相似,使用了多层反射隔热结构;但在低温部分使用了隔热性能更好的 SiO₂ 气凝胶纳米隔热材料。使用温度为 1600°C 的隔热材料是在使用温度为 1000°C 隔热材料的基础上,在高温部分加入了耐高温的氧化锆纤维^[106]。

国内对隔热毡的研究也有很多报道。李明伟等人^[204]发明了一种多层隔热材料的制备方法,将厚度为 3 mm ~ 50 mm 不等的隔热毡依次粘接在一起,多层隔热毡的组成部分有硅酸铝纤维毡, Al-Si 合金改性隔热毡等。该发明可解决 6 Mach ~ 15 Mach 飞行器大面积中温区域隔热和隔热的需求。陈照峰等人^[205]发明了一种空心微珠为基的玻璃纤维复合隔热毡,原材料为玻璃纤维,空心微珠和耐高温粘合剂。该复合隔热毡具有优异的吸收红外功能,在常温和高温下均具备良好的结构强度和优异的耐热及尺寸稳定性,并且能够抵抗热流的多次侵袭。张凡等人^[206]发明了一种高性能多层薄毡复合隔热材料,该材料由多层薄毡、红外遮蔽剂和气凝胶复合材料构成,在航天飞行器、窑炉保温、极端环境的高效隔热领域具有重要应用。唐波等人^[207]发明了一种抗氧化碳纤维隔热毡的制备方法,以短切碳纤维为基体,碳纤维基体经过表面经基化、乙炔基化、氯硅烷化、接枝聚硅烷、针刺成毡、高温烧结等步骤制得抗氧化碳纤维隔热毡。在碳纤维表面包覆一层碳化硅涂层,碳化硅涂层与碳纤维基体之间通过化学键进行结合。抗氧化隔热毡材料的使用寿命可以从 1 年提高到 2 年以上,且不

容易脱落。张世超等人^[208]将氧化铝纤维加入至分散介质中, 搅拌均匀后得到原料料浆; 对原料料浆进行真空抽滤得到层状氧化铝纤维预制体, 在真空或氮气条件下将多层隔热材料在 $800^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 下进行炭化, 得到硬质隔热毡。

5 冲压发动机被动热防护多层隔热材料

高超声速飞行器具有优异性能的主要原因在于采用了革命性的动力系统^[209]。冲压发动机是高超声速飞行器研究和应用最多的动力系统, 包括亚燃冲压发动机和超燃冲压发动机^[210-212]。冲压发动机需要在高温及超高温环境下工作, 必须进行有效的热防护。热防护系统的控制能力直接影响高超声速飞行器动力系统的可靠性和飞行器性能的提高。随着飞行器向超高速、大推力、长工作时间的方向发展, 高超声速飞行器动力系统对热防护系统及热防护材料提出了更高的技术要求。

5.1 冲压发动机的热防护

相对于高速飞行器结构所承受的气动加热, 冲压发动机的工作温度更高。亚燃冲压发动机工作时的主流燃气温度高达 2300 K ; 超燃冲压发动机工作时燃气总温将超过 3000 K 。因此, 发动机成为飞行器的主要热源, 必须进行有效热防护, 阻断热量向外传递, 使发动机外壁面始终处于安全的工作温度。

冲压发动机的热防护技术分为主动热防护、被动热防护以及主被动热防护。

主动热防护采用燃料冷却方式。图 26 所示为 X-51A 超燃冲压发动机的冷却方式^[213]: 液态 JP-7 燃料从超燃冲压发动机前部进入, 分布到热交换器 (Heat Exchanger, HEX) 的每个壁面上; 燃料在热交换器中流过时就会从超燃冲压发动机燃烧中获得热量, 使薄壁保持低于 Inconel 625 金属熔点的温度。X-51A 之所以选择主动热防护方案, 是由于冲压发动机工作室燃烧室的温度太高, 现有耐热结构材料很难承受发动机工作时的高温或很难维持长工作时间而不破坏。但主动热防护方案中冷却燃料管道设计相当复杂, 在一些工作温度稍低的部位仍会采用被动冷却方案, 如 X-51A 超燃冲压发动机的尾喷管就采用了被动热防护方案。另外, 经燃料冷却后, 冲压发动机的金属壁面仍然有 $800^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 的高温, 需要用隔热材料进行被动冷却, 如 X-51A 超燃冲压发动机经主动冷却后, 采用柔性可重复使用的隔热材料 FRSI 以阻隔发动机对弹体的热辐射^[6]。所以, 从严格意义上来说, X-51A

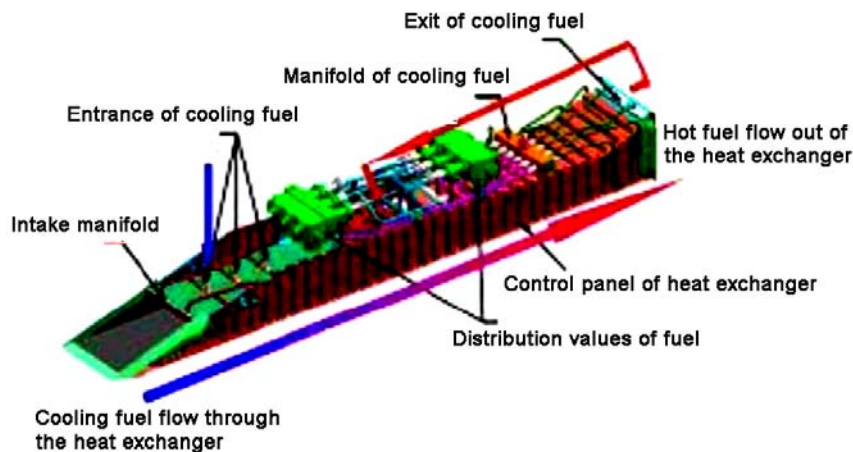


图 26 用燃料冷却的 X-51A 超燃冲压发动机^[213]
Figure 26 Cooling system of X-51A scramjet engine^[213]

超燃冲压发动机选择的是主被动相结合的热防护方案。

被动热防护方案具有操作简单、工作范围宽、可靠性高等优点，是超高速、高机动能力飞行器动力装置的理想选择。典型的冲压发动机被动热防护结构方式如下^[215]：用碳纤维或碳化硅纤维复合材料作为隔热结构内层，以实现耐烧蚀、抗冲刷的功能；在内层上覆盖耐高温无机隔热材料，以实现高效隔热的功能；在无机隔热材料外装配耐高温金属壳体，以保证发动机的结构外形。由于受到耐烧蚀隔热复合材料耐温性能和使用寿命所限，目前被动热防护方案主要应用于工作时间不超过 1000 s 秒的冲压发动机的热防护。

5.2 冲压发动机用多层隔热材料的设计

不同冲压发动机的工作环境存在一定差异，但对隔热材料的要求差别不大，主要包括以下几点：

- (1) 工作温度高。发动机工作温度达到 2300 K ~ 3000 K，对隔热材料的耐温性能提出了很高要求。
- (2) 隔热空间狭小。隔热材料必须在有限厚度内将发动机的超高温降至要求温度，温度梯度巨大。
- (3) 工作时间相对较短。发动机工作时间几百秒至数十分钟，隔热材料可能处于非平衡传热状态。
- (4) 强烈震动。隔热层需要承受发动机工作过程中强烈的机械震动以及热应力，需要隔热材料能够保持结构完整。
- (5) 重量轻。发动机对隔热层的重量及几何尺寸有严格的限制，隔热层必须选用低密度材料。

通常具有低导热系数的隔热材料其耐温性能都比较低，而能够承受高温及超高温的材料导热系数都比较高，因此将耐超高温和超低导热由一种材料来实现具有很大的难度。考虑到发动机燃烧室隔热层的高温端和低温端的温度梯度极大，隔热层内的温度分布急剧下降，只要求接触高温端的一部分隔热材料能够经受住超高温，另一部分材料的耐温可以适当降低。所以，合理的隔热层材料的结构设计应该是将隔热材料分成若干层，每层由不同成分的材料组成，不同材料可以具有不同的耐温性能和导热系数，在整体上达到既耐高温又具有低的平均导热系数的要求。

多层隔热材料将不同层次材料的耐温和隔热性能最大程度利用起来，是最高效的隔热途径，在最小的有限空间实现最大温降。另外，在多层隔热材料设计过程中，可以根据具体应用环境需要，设置不同的功能层，这是单一隔热材料很难实现的。

多层隔热材料一般包括耐温性能不同的隔热层、反射层、功能层、外包覆层等，其中隔热层按材料耐温特性还可以细分为高温层、中温层和低温层，如图 27 所示。反射层主要用于屏蔽高温辐射

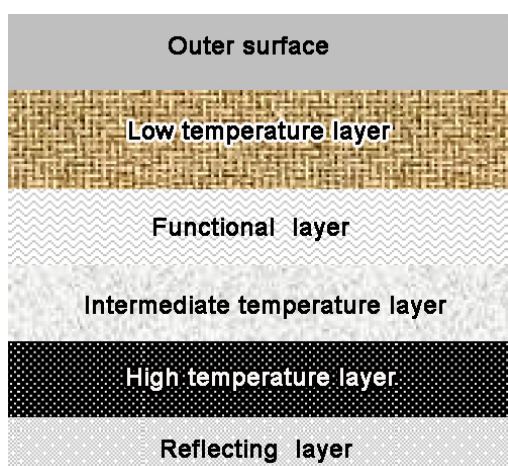


图 27 多层隔热材料结构示意图

Figure 27 Schematic diagram of multilayer thermal insulations

热；隔热层主要使用无机纤维类隔热材料；功能层位置并不确定，主要分会吸热或膨胀等功能，可以根据其使用温度确定具体的位置；外包覆层主要用来实现部件的外部形状和精度。为保证多层隔热材料的结构稳定，各层之间一般以粘结剂实现复合。

隔热材料通常是孔隙率很高的多孔材料，在低温下隔热性能良好，但是存在高温下隔热性能迅速下降的问题。如硅酸铝纤维隔热材料，200℃ 时导热系数为 0.046 W/m·K，1200℃ 时导热系数为 0.141 W/m·K，提高了 2 倍多；氧化锆纤维板 400℃ 时导热系数 0.08 W/ m·K，1650℃ 时导热系数增大到 0.23 W/ m·K，也提高了将近 2 倍。

隔热材料在高温下隔热性能的下降, 主要是由于高温下严重的辐射传热引起的。由黑体辐射理论可知, 高温下物体发射的热辐射集中在 $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 范围内, 因此有效减少 $1 \sim 10\ \mu\text{m}$ 的红外热辐射的传播即可有效提高抑制辐射传热的效率。物质因吸收红外热辐射而升温, 因此选择不吸收红外热辐射的材料, 或在材料内部添加反射、散射热辐射的材料或结构, 也可以实现对辐射传热的有效屏蔽。抑制辐射传热的具体做法多种多样, 如在隔热层间放置反射屏、在纤维材料里散布碎片、或者加入高折射率的粉体散射红外热辐射等。

根据传热理论, 两个无限大平行表面, 若其表面均为灰表面性质, 且其两表面间为真空状态, 则两表面之间的辐射传热量为^[216]:

$$Q = \frac{\theta A(T_1^4 - T_2^4)}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1} \quad (6)$$

式中, θ 为斯蒂芬-波尔兹曼常数, A 为辐射换热面积, T_1 、 T_2 和 ε_1 、 ε_2 分别为两表面的温度和发射率。

若在两表面之间, 置入一大小相同的表面 3 成为反射层, 且假定三个表面的发射率均相等, 即 $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon$, 则 1、2 两表面之间的辐射传热量为:

$$Q = \frac{\theta A(T_1^4 - T_2^4)}{2\left(\frac{2}{\varepsilon} - 1\right)} \quad (7)$$

若表面 1 和 2 之间有 n 个反射层, 则其传热量为:

$$Q = \frac{\theta A(T_1^4 - T_2^4)}{(n+1)\left(\frac{2}{\varepsilon} - 1\right)} \quad (8)$$

由式 (8) 可知, 对于一个不考虑边界效应、层间接触热阻、表面物性和温度场不均匀性的理想多层隔热材料, 其使用的反射屏层数越多, 反射屏材料的发射率越低, 多层隔热材料的隔热效果就越好。实际应用中的多层隔热材料并非如此, 对应于不同应用环境中的多层隔热材料, 其间隔层会有一个最佳厚度值。

制备多层隔热材料的首要环节是设计多层复合结构, 设计的基础是材料的使用环境、相关技术要求和材料的基本物性等。第一步先建立常见防/隔热材料的基本热学性能数据库; 第二步是将使用环境条件作为输入, 根据相关传热理论对使用环境进行简化, 建立一维传热模型; 第三步利用传热模型及输入的边界条件, 使用计算机模拟软件进行模拟计算, 并可根据需要进行耦合模拟; 第四步通过试验验证模拟计算数据, 并根据试验结果修正模拟参数。不断重复进行第三步和第四步, 以使设计达到最优。由于多层隔热材料存在界面层、功能层 (吸热层、辐射层)、粘接层等复杂界面, 现成的计算软件如 ANSYS 等很难进行复杂计算, 需要根据多层隔热材料的特点建立合适的计算模型, 通过多次的试验和计算修正过程, 才能使计算值接近不断试验结果, 从而为隔热材料的结构方案设计提供更有效的指导。

5.3 冲压发动机用隔热材料的种类及制备

基础隔热材料的研发是多层隔热设计的基础, 开发优质隔热材料可以为发动机被动热防护提供

表 4 部分常用纤维类隔热材料性能
Table 4 Properties of some ceramic fiber insulation materials

Materials	Service Temperature /°C	Thermal conductivity / W·(m·K) ⁻¹	Density / g·cm ⁻³
Zirconia fiber felt ^[217]	2200	0.08 (400°C), 0.11 (800°C), 0.14 (1100°C), 0.19 (1400°C), 0.24 (1650°C)	0.48
Zirconia fiber / carbon fiber composite paper ^[218]	2200	0.05 (400°C), 0.072 (800°C), 0.103 (1200°C)	0.4 ~ 0.8
Zirconia fiber board ^[219]	2200	0.070 (400°C), 0.091 (800°C), 0.110 (1100°C)	
Alumina fiber felt ^[217]	1650	0.07 (315°C), 0.09 (540°C), 0.13 (760°C), 0.23 (1200°C)	0.1
Alumina fiber / graphite composite paper	1650	0.070 (400°C), 0.091 (800°C), 0.110 (1100°C)	0.35
Mullite fiber felt ^[217]	1600	0.08 (600°C), 0.12 (800°C), 0.16 (1000°C)	0.128
Zirconium aluminum silicate fibre felt ^[217]	1430	0.09 (400°C), 0.15 (600°C), 0.23 (800°C), 0.30 (1000°C)	0.128
Aluminum silicate fibre felt ^[217]	1260	0.07 (400°C), 0.10 (600°C), 0.14 (800°C), 0.20 (1000°C)	0.064
Calcium silicate / aluminum silicate composite paper ^[17]	1200	0.043 (400°C), 0.062 (700°C), 0.098 (1000°C)	0.3
Silica with nano-size pores ^[217]	1000	0.023 (200°C), 0.026 (400°C), 0.030 (600°C), 0.036 (800°C)	0.24 ~ 0.3
Silica fiber felt ^[217]	980	0.088 (400°C), 0.140 (600°C)	0.064
Silica with nano-size pores ^[220]	800	0.020 (200°C), 0.030 (400°C), 0.042 (600°C), 0.057 (800°C)	0.3
Silica aerogel	650	0.02 (25°C), 0.028 (200°C), 0.035 (300°C), 0.044 (400°C), 0.069 (500°C), 0.095 (650°C)	0.35

多种方案选择。由于发动机工作时处于强烈振动环境，冲压发动机用隔热材料多选用纤维类隔热材料。部分常用的纤维类隔热材料以及相关性能列于表 4。

超高温隔热材料主要包括碳质材料和氧化锆质材料，其中炭气凝胶是近几年的研究热点之一。由于制备工艺复杂以及抗氧化性能有待改进，炭气凝胶目前还处于实验室研究阶段，离实际应用尚有距离。氧化锆是本征导热系数非常小的陶瓷材料，且熔点高于 2500°C，是比较理想的超高温隔热材料。纯氧化锆纤维毡可以单独用作隔热，但由于氧化锆纤维存在强度低、易粉化的问题，在冲压发动机强震动工作环境下的应用受到限制。采用力学性能较好的碳纤维与氧化锆纤维复合，通过造纸工艺制备氧化锆纤维/碳纤维超高温柔性隔热材料，可以满足冲压发动机强震动工作环境，且材料的隔热性能良好^[218]。

中高温隔热材料主要包括氧化铝纤维、莫来石纤维及硅酸铝纤维类隔热材料。其中，硅酸铝纤维国内已商品化，可以根据用户要求定制毡、纸及板材类制品。氧化铝纤维国内也有生产，但纤维中含有一定比例的莫来石。

中低温隔热材料常用的有氧化硅质和硅酸钙质材料。其中，氧化硅气凝胶是研究最多、开发最

成功的超级隔热材料。由于氧化硅气凝胶中的气孔尺寸是纳米尺度, 小于空气分子的自由程, 气孔内的气体分子被束缚, 气相传热被消除, 从而可以获得超低的导热系数。制备氧化硅气凝胶的常用方法是采用超临界干燥技术, 工艺相对复杂, 而采用气相法制备的纳米氧化硅粉体同样可以制备出具有纳米孔结构的隔热材料。以气相法制备的憎水 SiO_2 粉体、硬硅钙石晶须及石英纤维为主要原料, 通过添加发泡剂以及机械搅拌方式制备三相泡沫料浆, 憎水的氧化硅粉体被包裹在泡沫中, 将泡沫料浆抽滤浓缩、压滤成型、常压干燥, 可以制备出性能优异的柔性纳米孔氧化硅隔热材料^[220-223]。

硅酸钙的耐高温性能优于氧化硅气凝胶, 但传统的微孔硅酸钙材料通过氢键, 将硅酸钙微小颗粒连接在一起, 颗粒之间不能移动, 呈现为刚性材料, 不适用于发动机的隔热。通过添加陶瓷纤维, 将硅酸钙颗粒分散在由陶瓷纤维构成的网络内, 硅酸钙颗粒就可以随纤维的弯曲而移动, 从而制成柔性硅酸钙隔热材料^[224]。

采用辐射屏蔽是多层隔热材料的典型特征。辐射屏蔽材料的选择直接影响辐射屏蔽结构隔热材料的性能, 采用低发射率的辐射屏蔽材料可以起到最好的阻挡红外辐射传热的作用。表 5 列出了一些辐射屏蔽材料的辐射率。

被动热防护的传统思路是研发超低导热系数的隔热材料, 但也可以采用其它途径, 比如在材料内部传热的路径上设法将热量存储起来, 也可以切断热量的传输, 达到隔热的效果。相变吸热型隔热材料就是遵循这样思路研制的, 它是利用相变材料在相变过程中吸收热量, 将传热过程中隔热材料内部传输的热量暂时存储起来, 阻断热流传播, 从而实现隔热的目的。相变过程主要分为固-固相变和固-液相变。一般来说固-液相变的相变焓较大, 适合作为吸热型隔热材料, 但固-液相变产生大量具有强腐蚀性的高温液体, 需将这些液体固定在基体材料之中, 使之不能渗出。

低温相变种类较多, 主要包括无机水合盐、多元醇、脂肪酸以及石蜡烃等。通过微胶囊法制备的相变材料可以用于低温端的隔热。中高温相变材料主要是无机盐类。 Li_2CO_3 的固液相变温度为 720°C , 固液相变潜热为 606 kJ/kg 。选择微孔硅酸钙作为骨架材料, 通过对硅酸钙成型工艺进行改进, 可以实现对骨架材料微观结构的控制。将 Li_2CO_3 相变材料经高温熔融固定在硅酸钙基体材料微孔之中, 可以制备出 Li_2CO_3 /微孔硅酸钙相变吸热材料。 MgF_2 的固液相变温度在 1260°C 附近, 相变焓为 936 kJ/kg 。选择氧化铝作为基体材料, 加入石英纤维做增强材料, 采用干压工艺将 MgF_2 与氧

表 5 一些材料的辐射率^[11]
Table 5 Emissivity of some materials

Temperature / °C	38	260	358	1090	2760
Carbon film		0.95			
Graphite	0.41	0.47	0.54	0.64	0.73
Aluminium (oxidized)	0.1 ~ 0.2	0.23	0.33		
Aurum	0.02	0.02	0.03	0.03	
Molybdenum	0.06	0.08	0.11	0.18	0.43
Platinum		0.06	0.10	0.19	0.28
Platinum black	0.93	0.96	0.97	0.97	0.97
Iron	0.06	0.08	0.13	0.22	
Iron (oxidized)	0.63 ~ 0.79	0.06 ~ 0.80	0.75 ~ 0.84		
Nickel	0.04	0.06	0.10	0.16	
Nickel (oxidized)	0.31	0.46	0.67		
Titanium	0.31 (800°C)	0.33 (1050°C)	0.40 (1300°C)		
Tungsten	0.024 (25°C)	0.032 (100°C)	0.071 (500°C)	0.15 (1000°C)	0.28 (2000°C)

化铝基体材料复合, MgF_2 含量在 70% 以下时可以保证固液相变时无液相渗出^[225,226]。

对于典型的冲压发动机用多层组合防/隔热结构, 在发动机工作时, 由于隔热材料和金属材料的热膨胀系数差异较大, 在隔热层和金属壳体之间往往形成较大的间隙, 形成的间隙是直接的传热通道, 影响冲压发动机的隔热性能。因此需要一种可膨胀隔热材料, 能自适应填充燃烧室内层与金属壳体在发动机工作时存在的间隙, 消除发动机结构可靠性存在的隐患。以氧化铝纤维为隔热基体, 以可膨胀石墨为膨胀源, 采用磷酸铝作为胶粘剂, 可以制备出性能良好的可膨胀隔热材料^[227]

6 防隔热涂层

以碳纤维为增强相的陶瓷基复合材料由于具有低密度、高比强度、高比模量、耐高温、抗烧蚀、抗冲击和良好的力学性能等特点, 同时克服了陶瓷材料断裂韧性低、抗冲击载荷性能和抗热震性能差等致命缺点, 成为飞行器关键部位的重要防热材料^[228-233]。然而, 碳纤维增强陶瓷基复合材料的诸多优异性能只有在惰性气氛下才能保持。面对超高速飞行器高温、氧化以及高速气流冲刷的服役环境, 碳纤维增强陶瓷基复合材料在应用中存在的一个主要问题就是高温下其抗氧化性能较差。如当空气温度达到 370°C 以上、或水蒸汽温度达到 650°C 以上、或 CO_2 温度达到 750°C 以上时, 碳都会出现严重的氧化^[234,235]; C_f/SiC 复合材料虽然比 C/C 复合材料有更好的抗氧化性能, 但是, 材料制备工艺决定了 C_f/SiC 复合材料中存在许多孔隙, 这些孔隙会成为氧气扩散到碳纤维的通道, 使得碳纤维在较低的温度下氧化; 此外, 在更高温度下, SiC 基体自身氧化严重, 氧化产物气化, 再无抗氧化能力, 这都将导致材料性能下降甚至完全失效^[236-240]。

陶瓷隔热材料 (如刚性陶瓷隔热瓦和柔性陶瓷纤维隔热毡) 由于具有孔隙率高、容重低、隔热性好、高维形、可重复使用等优点, 是目前航天飞机表面最主要的热防护材料之一, 应用面积占航天飞机总热防护表面的 68%^[241-243]。但由于强度低、易吸水、不耐冲刷、不具有高辐射等优点, 应用于超高速飞行器大面积的刚性隔热瓦以及柔性隔热毡在长时间的临近空间飞行和再入过程中经常出现性能急剧下降甚至失效的问题, 无法保证超高速飞行器的正常安全飞行^[187,190]。

针对碳纤维增强陶瓷基复合材料以及陶瓷隔热瓦/毡在高温燃流环境服役条件下易氧化烧蚀失效的问题, 国内外开展了许多研究工作以提高其高温使用的可靠性与稳定性。

与其它防隔热手段相比, 表面涂层技术是一种通过物理、化学或其它方法, 在基体表面形成一层具有一定厚度、一定强度、具有防护或其它特殊功能的涂层的工艺技术, 可以将碳纤维增强陶瓷基复合材料以及陶瓷隔热瓦/毡和烧蚀环境隔离开来, 利用涂层材料自身对环境的隔热防热性能提高防热陶瓷以及陶瓷隔热瓦/毡整体高温使用性能^[244,245]。此外, 表面涂层技术有着明显的优势, 如对零件外形及尺寸敏感性较低、耗时较短、制备成本较低等, 而且制备的涂层既可以满足超高温下使用要求, 又不会对基体自身的高温力学性能和机械性能产生较大的影响。因此, 表面涂层技术已经成为目前研究最广泛, 防隔热效果显著的热防护手段。根据飞行器不同部位受到的气动加热不同, 不同类型的涂层已经被广泛应用在超高速飞行器表面, 如碳纤维增强陶瓷基复合材料表面的抗氧化烧蚀涂层、陶瓷防热瓦和柔性隔热毡表面的高发射率涂层等。为了有效防止飞行器高温被烧毁, 飞行器防隔热涂层防护结构的理想设计应该是在其高速穿越大气层时, 通过涂层烧蚀、辐射等手段降低飞行器表面的气动热流, 使得到达基体内部的热流尽可能少, 有效降低传入碳纤维增强陶瓷基复合材料以及隔热瓦/毡内部的热量, 达到理想的防隔热效果^[246,247]。

本节将着重评述用于防护碳纤维增强陶瓷基复合材料的抗氧化烧蚀材料及防护隔热瓦/毡基体的高发射隔热涂层材料, 并对涂层的制备工艺进行简要介绍。

6.1 抗氧化烧蚀涂层的功能要求与结构设计

功能要求: 抗氧化烧蚀涂层是目前提高碳纤维增强陶瓷基复合材料抗高温氧化最有效的手段, 它可以大幅度提高碳纤维增强陶瓷基复合材料在氧化环境下的使用温度。碳纤维增强陶瓷基复合材料抗氧化烧蚀涂层设计的基本原理是将内部材料与氧化性环境隔开。图 28 给出了在设计 and 开发碳纤维增强陶瓷基复合材料抗氧化涂层时应注意的诸影响因素^[109,248,249]。从图中可以看出, 可靠有效的长时间高温抗氧化涂层必须具有以下特性: (1) 涂层本身必须具有良好的表面稳定性, 同时拥有很低的氧渗透率, 限制氧气的渗透; (2) 考虑到涂层使用的实际环境, 涂层要尽可能承受一定的压、拉应力和冲击力, 有较好的耐腐蚀性, 主要包括耐酸性、耐碱性、耐盐性、耐潮湿性等, 以保证复合材料的使用性能; (3) 涂层材料应具有较好的相结构稳定性, 减少涂层中的应力和裂纹, 防止涂层的早期失效; (4) 涂层与复合材料之间、涂层各层之间要有良好的化学性能匹配, 在高温下不发生不利于抗氧化性能实现的反应; (5) 为了避免因涂层与基底材料的热膨胀系数不匹配而导致的脱落或开裂, 涂层与复合材料之间以及涂层各层之间的热膨胀系数尽可能接近或实现负梯度; (6) 涂层与复合材料之间具有较高的结合强度, 多层涂层之间也要有良好结合, 以免分层或者脱落; (7) 涂层要均匀、致密、缺陷少, 具有一定的自愈合能力, 能封闭从氧化温度阈值 (C/SiC 材料为 400°C) 到最大使用温度区间产生的裂纹; (8) 为防止涂层太快的挥发, 涂层材料要具有较低的蒸汽压, 避免高温下自行退化和防止在高速气流中过分烧蚀; (9) 涂层必须能阻止基体碳向外扩散, 以避免涂层由于碳热还原而减少甚至失效。

结构设计: 由于单层涂层结构有时很难兼顾所有性能。比如机械磨损、热膨胀系数的差异及燃流冲击等因素会使得单一的抗氧化耐烧蚀涂层容易发生基体与涂层之间的开裂失效。因此针对不同的基体, 不同的服役条件, 涂层结构的设计与材料的选择需并驾齐驱。

从理论上说, 抗氧化烧蚀涂层必须具备如图 29 所示的六个功能层^[250]。其中粘结层使涂层与基体结合紧密, 相容性好; 封填层能够部分或全部封填复合材料表面的缺陷, 降低开气孔率; 阻碳层的碳扩散率低, 能够有效阻止碳通过涂层向外部扩散; 阻氧层的氧扩散率低, 有效阻挡氧介质通过涂层扩散进入复合材料; 自愈合层在使用过程中即时封填涂层中由于热失配出现的裂纹; 耐烧蚀层的饱和蒸气压低, 防止涂层挥发损失, 维持涂层的完整性。但是在实际生产过程中, 为了简化工艺以及出于对热膨胀系数匹配的考虑, 这六个功能并不要求一对一地分配给每一物理结构层, 应该

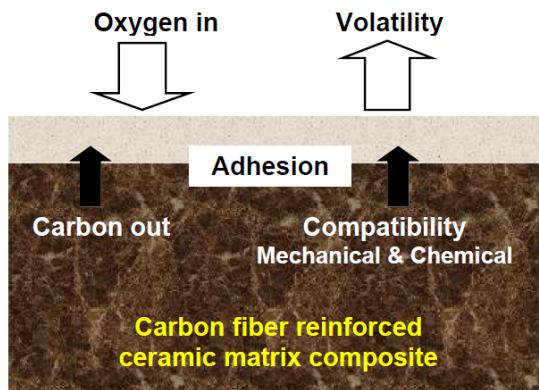


图 28 涂层的抗氧化性能的影响因素示意图
Figure 28 The influence factors of the antioxidant properties of the coatings

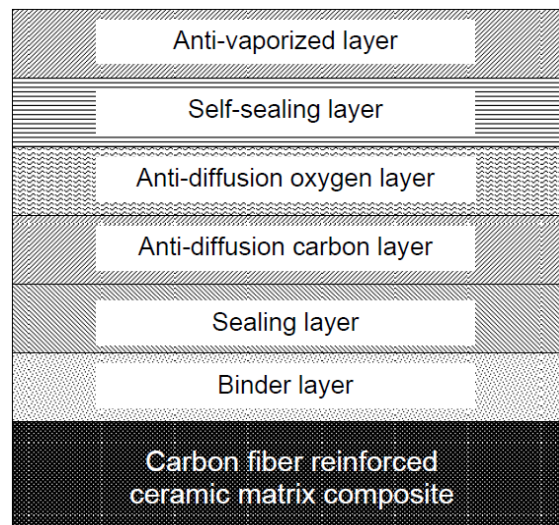


图 29 复合涂层的功能单元示意图
Figure 29 Functional layers of the composite coatings

尽量选择同时具备多功能的材料作为涂层材料组成。

现有的涂层结构设计主要包括双层、多层以及梯度涂层。双层涂层一般用 SiC 作为粘结层以缓解热应力,外层为耐高温氧化物、硼化物、碳化物、高温玻璃或高温合金等。如栾兴涛^[251]采用大气等离子工艺制备了 ZrB₂/SiC/SiO₂ 外层涂层和 SiC-Al₂O₃ 过渡层,在 1800°C 进行 600 s 烧蚀考核后,涂层质量烧蚀率仅为 3.40×10^{-4} g/s。Aparicio 等人^[252]在 C/SiC 复合材料表面制备了双层 SiC/硅酸钇涂层,并对其抗氧化性能进行了研究,该涂层具有较好的抗氧化能力,在 1600°C 静态空气中氧化 53 h 后失重仅为 3%。

多层涂层体系从里至外可设计为粘结层、功能层和抗冲蚀层。抗冲蚀层的功能是阻挡氧气进入材料内部,抵抗气流冲蚀,其选用的材料一般蒸气压小于 0.1333 MPa (1650°C),常用的物质有 ZrB₂、ZrC、HfB₂、SiC、ZrO₂、HfO₂ 等。功能层的作用是形成玻璃态可流动物质以封填涂层微裂纹,阻止氧的进入,材料一般采用玻璃相物质,如 B₂O₃、SiO₂、MoSi₂、P₂O₅、Al₂O₃、10TiO₂-20SiO₂-70B₂O₃ 等。粘结层的功能是粘结基底与涂层系统,降低涂层与基底间热膨胀系数不匹配的影响,阻挡基底材料组成元素向外扩散,选择粘结层材料的原则是与基体的相容性好,热膨胀系数尽可能一致。比如, Yao 等人^[253]依次通过包埋、刷涂、CVD 等工艺在 C/C 基体上制备得到了 SiC/ZrB₂-SiC/SiC 三层涂层,厚度大约为 150 μm,分别作为粘结层、功能层和抗冲蚀层。因为该涂层应用于 C/C 基体上,所以制备一层 SiC 粘结层降低涂层与基底间热膨胀系数差异;但如果在较致密的 SiC 基体上制备涂层也可不制备这层 SiC 粘结层。

梯度涂层的目的是为了了解决涂层的热失配问题。郝菲^[254]采用高能等离子喷涂技术在 C/C 基体上制备了 ZrB₂/SiC 梯度涂层,在距氧乙炔枪口 50 mm 处氧化烧蚀 600 s 后,质量烧蚀率为 3.89×10^{-4} g/s。Huang 等人^[255]采用 PS 工艺在 SiC 内层的表面制备了梯度组分的硅酸钇复合涂层,通过调整喷涂粉体原料中 SiO₂ 和 Y₂O₃ 的配比来控制涂层成分,有效缓解了热膨胀失配,提高了涂层的结合力和抗氧化能力。Ren 等人^[256]采用原位反应的方法在 C/C 复合材料表面制备了 ZrB₂-SiC 梯度涂层,该梯度涂层包括 ZrB₂-SiC 内层以及 ZrB₂-SiC-Si 外层,在 1773 K 空气中氧化 207 h 失重率仅为 4.56×10^{-3} g/cm²。

6.2 抗氧化烧蚀涂层体系

随着航空航天技术的不断发展,抗烧蚀涂层使用温度的不断提高、服役工况更趋复杂,研究人员对各类材料的高温抗烧蚀性能进行了试验研究,并根据所获得的结果进行筛选,以期研发出适于制备在各种服役工况下碳纤维增强复合材料高温抗氧化烧蚀涂层的材料。对于碳纤维增强复合材料涂层而言,涂层材料必须具有良好的高温力学性能,高熔点以及低的热膨胀系数等。目前常用的耐烧蚀涂层材料主要集中于硼硅酸盐、硅酸盐玻璃、高熔点金属、硅化物、氧化物、硼化物及碳化物等^[257]。

玻璃涂层: 玻璃涂层主要指硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃等,是碳纤维增强陶瓷基复合材料抗氧化涂层中最早得到研究的涂层。玻璃涂层在高温下具有很好的流动性,并且能很好地润湿碳纤维增强陶瓷基复合材料,可以对涂层中的原始孔洞和服役过程中产生的裂纹等起到良好的封填作用。此外,硼硅酸盐、硅酸盐玻璃等相对其它涂层具有较低的氧扩散系数,因此可以有效减少氧向基体的渗透^[258,259]。最早选用的玻璃材料是以 B₂O₃ 为主要成分,例如 Buchanan 等人^[260]曾在 C/C 表面制备了 B₂O₃ 涂层以提高其抗氧化性能。随着涂层使用要求的提高,可选用的玻璃材料又有所增加,包括硼酸盐玻璃、硅酸盐玻璃、磷酸盐玻璃及复合玻璃材料等体系^[261-263]。但是,单独使用玻璃只能在较低温度 (小于 800°C) 下提供抗氧化烧蚀保护,无法满足较高温烧蚀条件下的使用要求。因此,目前玻璃材料只能作为复合材料涂层中的组分进行使用。如 Buchanan 等人^[264]在 B₂O₃ 中引入 Na₂O、K₂O、

Al₂O₃、CaO 等成分, 使得玻璃涂层抗氧化温度提升至 1100°C, 而 Kobayashi 等人^[265]则采用 B₄C-SiC 粉末制备玻璃抗氧化涂层, 结果表明可以在 1200°C 下为 C/C 提供有效的抗氧化防护。

金属涂层: 许多金属如 Ir、W、Re、Hf、Mo 等具有高熔点 (> 2000°C), 高温下氧扩散系数低等优点, 因此有可能作为高温抗氧化烧蚀的潜在材料。尤其是 Ir 金属, 它具有高熔点 (2440°C)、低饱和蒸气压、低氧扩散系数 ($10^{-14} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 2200°C), 并且在 2280°C 下不与碳反应, 能有效阻止碳扩散, 是非常有潜力的用于 1800°C 以上的抗氧化涂层^[266]。Lee 等人^[267]研发了 Ir-Al-Si 合金抗氧化烧蚀涂层, 并在 1550°C 有氧气氛下对其抗氧化性能进行了考核, 在持续工作 280 h 后, 试样氧化失重为 7.29 mg/cm²。Ir 涂层在使用中存在两个问题: 一是有氧环境易形成挥发性的氧化物, 造成铱涂层的蒸发损失; 二是热膨胀系数较高, 热膨胀不匹配产生的残余应力易使涂层产生裂纹等缺陷从基体剥落。此外, Ir 作为贵金属成本高, 不利于进行大规模工业生产, 因此亟待需求新的金属以提高经济效益。

此外, 利用一些金属高温氧化生成氧化物惰性保护膜的原理, 可以选择制备对应的金属涂层, 依靠高温致密氧化层提高金属的抗氧化耐烧蚀性能。Huang 等人^[268]制备了 Cr-Al-Si 复合金属涂层, 涂层在 1500°C 空气中氧化 200 h 后质量增重 0.079%, 氧化生成的致密玻璃态 Cr₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 复合氧化层起主要抗氧化作用。Terentieva 等人^[269]采用等离子喷涂和爆炸喷涂法制备的 Mo-Si-Ti 合金涂层在 1775°C 大气环境氧化 2 h 后, 涂层无明显变化, 同时涂层在高温气流冲刷条件下也表现出很好的抗冲刷和抗热震性能。

陶瓷涂层: 常见的抗氧化烧蚀陶瓷包括硅基陶瓷、氧化物陶瓷、难熔金属硼化物陶瓷和难熔金属碳化物陶瓷等。

硅基陶瓷涂层是研究最多、应用最广泛的材料, 主要包含 SiC、MoSi₂、SiO₂、Si₃N₄、CrSi₂ 等。它主要是依靠低氧扩散系数的 SiO₂ (1200°C 时为 $10^{-13} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, 2200°C 时为 $10^{-11} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) 致密膜有效抵御氧化烧蚀, 同时 SiO₂ 具有良好的自愈合能力, 可降低烧蚀过程中所产生缺陷^[270]。

SiC 具有较低且与 C/SiC 接近的热膨胀系数, 与 C_f/SiC 复合材料的物理化学相容性好, 因此是理想的抗氧化耐烧蚀涂层材料, 同时也是目前研究最多、最为成熟的材料。Sun 等人^[271]采用包埋与低压化学气相沉积相结合的方法制备了 SiC 涂层, 涂层的结构致密、成分均匀, 1773 K 高温下氧化测试表现出良好的抗热冲击和抗氧化性能。苏哲安等人^[272]采用化学气相反应法制备了 SiC 涂层, 可显著提高材料的抗高温短时烧蚀能力。尹健等人^[273]采用蒸镀法在复合材料表面制备 SiC 涂层后, 复合材料的耐烧蚀性能有了一定程度的提高, 在电弧驻点烧蚀试验中, 涂层可提供瞬时的保护作用。

一般说来, SiC 在 1600°C 以下可以依赖 SiO₂ 来防止氧化烧蚀的进一步发生, 但当温度超过 1600°C 时, SiO₂ 挥发性迅速加剧, 气态产物 SiO 逸出导致了 SiO₂ 的失效。

氧化物陶瓷如 ZrO₂、HfO₂、Al₂O₃、Ta₂O₅、Y₂O₃、莫来石、Y₂SiO₅、ZrSiO₄ 等也具有较高的熔点 (> 1800°C), 与硅系陶瓷相比, 它们的高温化学性质十分稳定, 具有更好的抗氧化耐烧蚀性能, 因此在高温烧蚀防护领域越来越受到关注。但是在高温条件下, 氧化物陶瓷与 C_f/SiC 复合材料可能存在界面反应问题, 因此界面稳定性显得尤为重要。另外, 相对 C/SiC 复合材料而言, 大部分氧化物陶瓷均具有较高热膨胀系数, 因此涂层与基体之间可能出现热失配, 导致裂纹的产生。研究人员通常借助于引入过渡层的方法来解决上述问题。杨鑫等人^[274]在碳材料表面制备了 SiC/莫来石涂层, SiC 能较好的连接基体和莫来石涂层, 因此涂层整体呈现良好的抗氧化性能和抗热冲击性能, 经过 1150°C、109 h 的高温氧化及 12 次 1150°C 到室温的循环热震试验后, 涂层试样的质量增加率仅为 0.085%。Shimada 等人^[275]在石墨和 HfO₂ 之间制备了 SiC 梯度过渡层, 所制备的 SiC/HfO₂ 复合涂层结合良好, 经 1500°C 氧化 15 h 且经 5 次循环热震后, 失重仅为 0.6 mg/cm²。Zhang 等人^[276]制备了 SiC/Si/ZrSiO₄ 多相涂层, 涂层具有优越的抗氧化性能和抗热震性能, 可抵御 1773 K、57 h 的大气氧

化以及 1773 K 到室温 12 次的热循环, 其主要原因是形成了 SiC 梯度的过渡层。综合看来, 高温氧化物陶瓷具有优良的性能, 并能给基体提供有效的抗氧化耐烧蚀性能, 但是必须解决氧化物陶瓷与碳材料的界面问题以及自身热膨胀系数过高的问题。

难熔金属硼化物 (主要包括 ZrB_2 、 TiB_2 、 HfB_2 等材料) 具有超高的熔点 ($> 3000^\circ C$)、良好的高温强度与抗氧化性能, 非常适用于 $2000^\circ C$ 以上的氧化烧蚀环境^[42,277,278]。难熔金属硼化物如 ZrB_2 的防护机制主要为自身氧化生成 B_2O_3 和 ZrO_2 , B_2O_3 能提供 $1100^\circ C$ 以下的氧化防护。但是随着温度升高, B_2O_3 的高挥发性会导致多孔 ZrO_2 氧化层的形成, 氧气可直接通过多孔 ZrO_2 层进入涂层内部, 此时涂层无法继续提供氧化烧蚀防护, 因此单独使用 ZrB_2 作为耐烧蚀涂层的抗氧化烧蚀能力有限。针对这一问题, 通常添加适量的硅基陶瓷 (如 SiC、 $MoSi_2$ 等) 来改进这一缺陷。当 B_2O_3 的挥发耗尽后, SiO_2 可继续提供有效氧化烧蚀防护。金属硼化物目前研究较多, 开发的涂层方法也较多, 如 CVD, 浆料法、包埋法以及等离子喷涂法等。

张天助等人^[279]采用两步刷涂-烧结法制备了 ZrB_2 -SiC 基陶瓷涂层, 研究发现所制备的 ZrB_2 -SiC- $MoSi_2$ 和 ZrB_2 -SiC- Si_3N_4 涂层结构较为致密, 抗烧蚀性能良好。韩寿鹏^[280]采用大气等离子喷涂工艺在 C/SiC 复合材料表面制备了含硼硅玻璃的 ZrB_2 - $MoSi_2$ 自愈合涂层, 在氧-乙炔烧蚀距离为 30 mm 时, 经 300 s 烧蚀后质量烧蚀率为 15.1×10^{-4} g/s。Pavese 等人^[281]在 C_f /SiC 复合材料表面制备了 HfB_2 /SiC 涂层, 涂层表现出较好的高温抗氧化性能, 经 $1600^\circ C$ 、30 min 氧化后, 涂层试样的强度仅下降了 20%。Ren 等人^[282]采用两步包埋法制备了 SiC 内层与 TaB_2 -SiC-Si 外涂层, 经 $1500^\circ C$ 、300 h 高温氧化后, 试样的氧化失重率仅为 0.26×10^{-2} g/cm²。Niu 等人^[283]采用低压等离子喷涂工艺制备了 ZrB_2 - $MoSi_2$ 涂层, 涂层在高温下具有比 ZrB_2 及 ZrB_2 -SiC 涂层更好的抗氧化性能, 经 $1500^\circ C$ 、15 h 的氧化测试后, 该涂层出现了一个较高的氧化增重。

难熔金属碳化物主要包含 HfC、ZrC、TiC、TaC 等材料, 它们具有极高的熔点 ($> 3000^\circ C$)、优良的高温力学性能和耐气流冲刷性能, 同时它们与 C_f /SiC 之间还有良好的兼容性, 通常应用于 $2000^\circ C$ 以上的高温氧化环境, 尤其适用于 $3000^\circ C$ 的高温环境。Choury 指出, 喉衬材料要承受 $3700^\circ C$ 以上的温度, 必须添加难熔金属碳化物^[284]。国内外研究人员提出采用 ZrC、HfC、TaC 等难熔碳化物涂层来提高 C_f /SiC 复合材料抗氧化性能、降低烧蚀率以使其能够承受更高温度, 相应的许多研究也表明采用难熔金属碳化物能有效提高材料的耐烧蚀性能。

俄罗斯将高熔点、抗烧蚀、抗冲刷的 HfC、TaC 添加到 C/C 喉衬材料的烧蚀层中, 在燃气温度 $3800^\circ C$ 、压力 8.0 MPa 的 60 s SRM 地面点火实验考核中发现, 这一设计成倍降低了 C/C 喉衬的烧蚀率^[285]。Sayir^[286]通过添加 HfC 制备超高温耐烧蚀复合材料, Wunder 等人^[287]采用 CVD 制备了 C/HfC/SiC 复合涂层, 韩国也开展了 ZrC 耐烧蚀涂层的相关研究^[288]。这些研究工作充分展示了耐烧蚀涂层的发展动态与发展方向。但是由于涉及国防尖端领域的应用, 对此的相关研究报道非常少。

近十年来, 国内研究单位也开展了一些难熔碳化物涂层的相关研究。Chen 等人^[289]对单层 TaC 涂层的制备工艺、涂层结构进行了研究, 并采用氧乙炔火焰进行了烧蚀试验, 在 $2800^\circ C$ 烧蚀 60 s 后, 涂层开裂、剥落。Xiang 等人^[139]采用 CVD 在 C/SiC 复合材料表面制备了 ZrC 改性的 SiC 涂层, 涂层呈现良好的耐烧蚀性能, ZrC 氧化形成的 ZrO_2 能有效降低试样的烧蚀率, 从而提高试样抗冲刷的能力。Wang 等人^[290]采用低压 CVD 法制备了 HfC 涂层, 涂层能有效提高试样抗氧乙炔烧蚀的性能, 残留的氧化物能有效阻挡氧气的扩散。

6.3 高发射隔热涂层设计要求

高速飞行器表面不同部位在往返过程中将承受不同的热环境, 其表面不同部位也采用了不同功能的热防护材料。刚性隔热瓦是高速飞行器迎风面主要采用的热防护材料, 经过多年研制, 刚性隔

热瓦向多元材料体系发展, 通过结构、成分上的组合成功实现了多元体系两元结构的防隔热一体化设计。柔性隔热毡则是高速飞行器背面主要使用的热防护材料。几乎与隔热瓦和隔热毡的发展同步, 隔热瓦和隔热毡表面热防护涂层也分别经历了几代涂层的升级改进。

通常情况下, 当热流投射到防隔热材料表面时, 热流会在防隔热材料表面发生反射、吸收以及再辐射。用 q 和 ϵ 分别表示净气动热流密度和物体表面的发射率, 则物体表面反射的热辐射热流密度 E 可由下式给出:

$$E = \theta \epsilon T^4 \tag{9}$$

式中的 θ 为斯蒂芬-波尔兹曼常数, T 为温度。

式 (9) 表明, 物体表面发射的热辐射热流密度 E 与绝对温度 T 的四次方成正比关系。所以, 当温度升高时, E 随之增加。

考虑到超高速飞行器表面的隔热瓦具有表面积大、气孔率高、辐射率低, 脆性大、强度低、易吸水的缺点, 需要制备连续涂层起到防水、耐冲击、抗热震作用以及提供高的辐射率, 满足长时间重复使用的需求。在表面受热时, 涂层可以辐射掉大部分入射热量, 而隔热层则阻止剩余的大部分入射热量向内传递。当温度很高 (800 K 以上) 时, 热辐射作用显著, 此时的主要防热方式为辐射散热方式。忽略不计隔热瓦表面反射的热流密度, 可以计算出高温条件下透过涂层传递到隔热瓦内部结构中的热量值大约为 $(q - \sigma \epsilon T^4)$, 这一过程如图 30 所示。因此, 提高高发射率涂层的发射率值 ϵ 便能够有效减少透过涂层的热量, 从而达到隔热效果。

此外, 高超声速飞行器大气再入时, 因飞行速度快, 周围的空气将被飞行器头部激波加热到数千摄氏度的高温, 导致了空气分子 (O_2 和 N_2) 的振动、激发、解离、甚至电离, 当气流移动到航天器表面的低压低温区域时慢慢再结合。在分子再结合的位置, 分子解离能转换成平移动能, 导致表面温度升高, 因此释放出的再结合能使热防护系统承受更大的热负荷。为了降低气动环境中解离

气体原子在表面的再结合, 低催化性能表面涂层可以起到关键作用。因而具有高辐射性和低催化性的表面涂层, 是未来隔热瓦涂层的研究方向。

新一代高超声速飞行器不仅需要往返于天地之间, 而且还要在大气层内长时间飞行执行任务, 所以单一的高发射涂层已经无法满足超高速飞行器的防隔热要求。而且高发射涂层自身抗氧化性能较差, 大大降低了其使用性能。因此, 隔热瓦/毡的防护涂层向着多功能、复合化的方向发展。2003 年, 美国 NASA Langley 研究中心^[29]提出一种多功能、多层超薄防热涂层的概念。这种复合涂层由 4 种类型的涂层组成, 如图 31 所示: 最外层为低催化层, 可减少表面催化热; 第二层为高辐射层, 由各种高发射材料组成; 第三

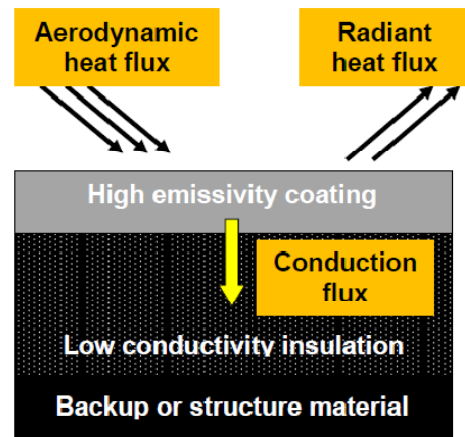


图 30 刚性隔热瓦辐射防热原理图
Figure 30 Thermal insulation of rigid insulation tiles

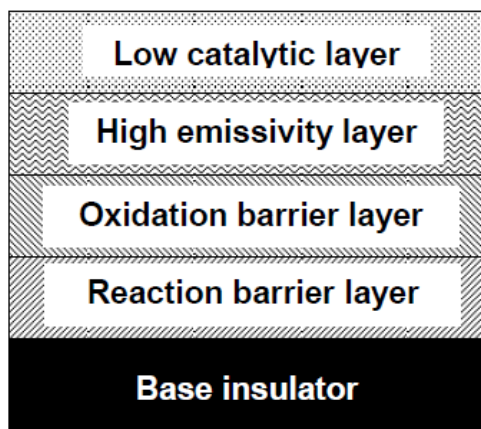


图 31 隔热瓦/毡表面复合涂层的功能单元示意图
Figure 31 Functional layers of the composite coatings on the insulation tiles or felts

层为抗氧化层，这一层是 SiO_2 基的两相玻璃；最后一层是由 Al_2O_3 组成的反应阻挡层。

6.4 陶瓷纤维刚性隔热瓦表面涂层体系

美国的陶瓷纤维刚性隔热瓦表面热防护涂层经历了几代的发展，主要包括反应固化玻璃涂层 (RCG)、增韧单层纤维隔热涂层 (TUF1) 及高效钽基涂层 (High Efficiency Tantalum Based Coating, HETC)。此外考虑到单层涂层的缺点，研究者还不断改进，发明了多层复合结构涂层。

RCG 涂层：最初的石英纤维隔热瓦材料的涂层防护是基于 US3953646 和 US3955034 两项美国专利制备的^[292,293]，具体是在隔热瓦上制备了双层涂层和三层涂层。双层涂层的内层为阻挡层，为保证与基体热膨胀系数匹配，选择了熔融石英，同时与外层的辐射玻璃层（由辐射剂、高硅玻璃和高硼玻璃组成）相匹配。三层涂层由阻挡层、辐射层和玻璃层组成。高硅玻璃和高硼玻璃以适当比例混合，可避免单一成分的缺陷，使涂层光滑、无裂纹。涂层采用 SiC 为辐射剂，涂层发射率可达 0.89 ~ 0.93 (1370°C)，但是辐射剂在对流热环境下会反应挥发，使涂层出现气泡，失去玻璃光泽，辐射率不能长时间保持。涂层的抗热震性能不足，1260°C 以上重复使用容易失效。

之后，美国便开发了 RCG 涂层^[294]。RCG 涂层以两相活性玻璃粉为主要原料，以硅硼化合物 (SiB_4 、 SiB_6) 作为辐射剂。其制备工艺分为两个步骤：第一步将特别制备的硼硅酸盐玻璃、氧化硼和去离子水混合，经干燥、煅烧、研磨、筛分制成活性玻璃原料；第二步将活性玻璃料、粘结剂及辐射剂 (SiB_4 、 SiB_6) 混合制成料浆，喷涂于隔热材料表面，经干燥烧结后形成一层黑色涂层。其中采用的硼硅酸盐玻璃在热稳定性、光学性能、力学性能和化学性能方面都明显优于普通玻璃。此方法得到的两相活性玻璃粉具有核壳结构，内核是耐高温的高硅硼硅酸盐玻璃，外层覆盖活性高硼硅酸盐玻璃。此活性玻璃粉在高温下可以很好地达到高温自愈合的作用。 SiB_4 是一种耐高温材料，它具有高熔点、良好的化学稳定性、低的热导率等特点，常作为涂层辐射剂。在烧结的过程中少量的 SiB_4 会同硼硅酸盐玻璃反应形成不易挥发的固态氧化物，抑制了高温服役过程中气泡的产生。该涂层能够承受 1482°C 高温，改进了抗氧化性能，但是该涂层的抗冲击力弱，与陶瓷瓦的匹配性也比较差。

在 RCG 基础上，美国又制备出一种双层功能热控涂层^[295]。如图 32 所示，热控涂层由两层构成：内层为高辐射涂层，与 RCG 相同；外层为高散射涂层，采用低热膨胀系数的熔融石英玻璃或高硅硼硅酸盐玻璃制备，既能散射短波太阳辐射，其合适的厚度又能保证内部辐射的透过。该涂层增加了散射功能，但并没有完全解决其与隔热瓦的匹配问题和耐高温性能。

TUF1 涂层：在第二代和第三代刚性隔热瓦 FRCI 和 AETB 上涂覆的是增韧单层纤维隔热涂层 (TUF1)。相比于 RCG 涂层，TUF1 涂层的沉积质量提高，颗粒尺寸减小，在喷涂过程中更细的颗粒可以有效地渗透到隔热材料内部，得到一个梯度变化的增强表面^[296-298]。TUF1 涂层材料包括玻璃熔

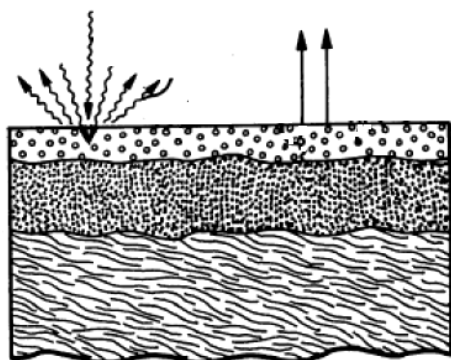


图 32 一种双层功能热控涂层

Figure 32 A double-layer functional thermal coating

块 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、助熔剂 SiB_4 和高辐射剂 MoSi_2 。其中玻璃基体是硼硅酸盐玻璃粉，助熔剂 SiB_4 在烧结过程中与氧气反应生成氧化硼，促进了涂层的熔融。较好的涂层组分是 77.5 wt% $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (5.75 wt% B_2O_3)、2.5 wt% SiB_4 及 20 wt% MoSi_2 ，将其分别以乙醇为介质球磨，混合制成料浆喷涂到 FRCI 和 AETB 表面，得到纤维增强复合材料涂层。该梯度化涂层成分可渗入基体 3 mm，在界面处形成密度梯度，增加了涂层和基体的结合强度。涂层抗热震性能比 RCG 提高了许多，提高了刚性隔热瓦的耐久性，可以在热流冲击 132 s 时，耐受 1437°C 的高温。

HETC 涂层: 高效钽基涂层 (HETC) 材料主要由 TaSi_2 、 MoSi_2 、硼化硅、硼硅玻璃组成。 TaSi_2 (熔点为 2200°C) 作为辐射剂或基体材料, 具有比 MoSi_2 更高的红外辐射率。 MoSi_2 作为第二种辐射剂或吸氧剂, 同时具有抑制钽氧化的作用。硼硅玻璃作为硼来源, 加工助剂采用 SiB_6 (1 wt% ~ 5 wt%)。此方式所制备的高辐射低催化涂层, 在 1650°C 以上仍具有高抗热震性能。在 70 W/cm^2 电弧热流冲击 50 min 的情况下, 温度达到 1540°C , 涂层表面总半球发射率仍然高达 0.9。HETC 实现了表面的低催化与高辐射特性, 有效降低了进入材料的热流, 很大程度上减轻了材料的烧蚀应力, 能够保持整体结构件在高温服役条件下的结构稳定性与完整性。 TaSi_2 虽然提高了涂层的辐射率, 但随着含量的增加, 复合材料热膨胀系数逐渐增大, 所以调控涂层各组分含量是制备 HETC 的关键^[229,300]。

TUFI 涂层和 HETC 涂层也被成功应用在隔热-隔热一体化设计中。与传统的隔热-隔热分开设计不同, 2010 年发射并成功返回的 X-37B 采用了隔热-隔热一体化设计的整体增韧抗氧化复合结构 (TUFROC)^[300]。前面已经提及, TUFROC 主要有两部分构成: 内层为低密度隔热材料, 如 AETB 或 FRCI; 外层为难熔、抗氧化的轻质陶瓷/碳材料 (ROCCI)。这一结构的内外两层均进行了表面涂层处理。其中, 内层低密度隔热材料 AETB 或 FRCI 的表面为 TUFI 涂层, 而外层 ROCCI 的表面则为 HETC 涂层。ROCCI 表面添加 HETC 涂层后, 10 min 内的使用温度可达 1931 K, 1 min 内的使用温度可达 2255 K。内外两层之间的过渡区为一层厚度约为 1.2 mm 的粘结剂。过渡区的初始成分为玻璃、聚合物 (含硅醇的有机硅) 和高辐射添加剂 (如 TaSi_2 、 MoSi_2 和 WSi_2)。在使用过程中, 这些组元会发生化学反应并凝固, 形成粘结剂和过渡层, 以缓解外层和隔热层之间的温度梯度效应和热膨胀系数的差异。随着时间的增加, 粘结层中的聚合物成分逐渐挥发消失^[298]。

氧化物系列高发射涂层: 目前氧化物红外辐射材料包含堇青石体系、尖晶石体系、钙钛矿体系和磁铅矿体系等体系, 而且还在继续向着复合材料的方向发展。例如, Takashima 等人^[301]研究了 Fe-Mn-Co-Cu 过渡金属氧化物复合涂料在各波段的红外发射率都很高, 其全谱发射率高达 0.9, 被称为黑陶瓷。英国 CRC 公司是国际上著名的开发高红外发射率涂料的公司, 他们研究出的高发射率涂料基本成分为 ZrO_2 和硅酸锆。例如他们研制的一种主要成分为硅酸锆、 SiO_2 和 Al_2O_3 的红外涂料 (型号 ET24) 在 800°C 时红外发射率为 0.85, 在 1000°C 时仍有 0.84; 但是涂层在更高的温度下就会发生大面积脱落^[302,303]。美国 CRC 公司生产的红外涂料中, 用于金属表面的主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 , 用于耐火材料表面的主要成分则为 ZrO_2 、 SiO_2 和 Al_2O_3 ^[304]。日本 CRC 公司推出的红外辐射材料主要由过渡金属氧化物 CoO 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Mo_2O_3 等组成^[305]。日本日上公司生产的红外涂料主要组成为铬铁矿, 它的主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 Cr_2O_3 和 Na_2O , 1000°C 时热膨胀系数为 $8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C} \sim 9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 热稳定性好, 在 $600^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 下发射率不低于 0.85, 在 800°C 时发射率最高达 0.95^[306]。刘晓芳等人^[307]通过在 ZnO 中掺杂堇青石材料, 制得了在长波红外辐射率达到 0.91 的材料; 闫国进^[123]研究了堇青石中掺入过渡金属氧化物后材料的红外辐射性能, 认为在堇青石中掺入 5% 的尖晶石铁氧体可大幅度提高其全波段辐射率。王松等人^[309]以 NiO 、 Cr_2O_3 、 TiO_2 、 MnO_2 粉末为主要原料并按固定比例混合, 采用高温固相焙烧与喷雾干燥方法制备成团聚粉末, 经大气等离子喷涂方法制备成红外高发射率涂层, 在常温下发射率可达 0.88, 具有较好的红外辐射性能。

6.5 陶瓷纤维柔性隔热毡表面涂层体系

陶瓷纤维柔性隔热毡表面的热防护涂层经历了 DC92、C-9、PCC 等几代的改进。

DC92 涂层: DC92 涂层是由 Alan 等人^[126]研发成功的, 可运用到柔性隔热毡 FRSI 上, 也可用在刚性隔热瓦 LI-900 和 FRCI 上。DC92 涂层由 50% ~ 55% 的胶态硅溶胶和 45% ~ 55% 的石英陶瓷颗粒组成, 其中石英陶瓷颗粒作为增强相, 而胶态硅溶胶作为基体和石英陶瓷颗粒的粘结剂。另外, 为了判断涂层涂覆情况, 配置浆料中也添加了 0.1% ~ 1% 的颜料剂, 通常该种颜料剂是 SiB_4 。



图 33 AFRSI 表面的 C-9 涂层
Figure 33 C-9 coatings on shuttle AFRSI

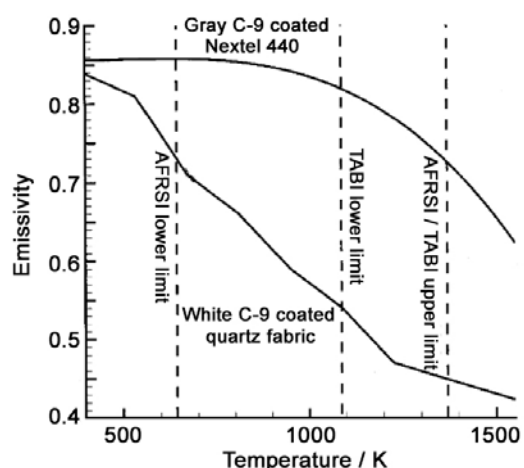


图 34 灰色 C-9 涂层和白色 C-9 涂层表面辐射率随温度的变化关系^[311]
Figure 34 Variation of emissivity with temperature on the surface of Gray C-9 and white C-9 coating^[311]

为了使涂层达到疏水效果，以甲基三甲氧基硅烷和醋酸的混合物作为疏水剂，通过气相沉积的方式作用在涂层表面。

C-9 涂层: 针对 DC92 涂层辐射率低这一问题，美国 Rockwell Internal 公司^[24]研发了 C-9 涂层，如图 33 所示。该涂层由胶态的硅溶胶和不定形的 SiC 或 SiB₆ 组成，以异丙醇为溶剂。它具有低的热膨胀系数，但由于在 1000°C 以上 C-9 涂层中缺少结晶抑制剂，不定形氧化硅形成的方晶石将导致涂层的耐温性下降。图 34 给出了涂覆灰色 C-9 涂层和白色 C-9 涂层的柔性隔热毡表面辐射率随温度变化的情况，另外图中也给出了 AFRSI 和 TABI 的使用温度范围^[311]。

PCC 涂层: 针对 C-9 涂层耐温性有限的问题，Kourtides 等人^[312]研发了新一代的热防护陶瓷涂层 PCC。该涂层以氧化硅粉末和胶态的硅溶胶为混合物，以六硼化硅、四硼化硅、碳化硅、二硅化钼、二硅化钨、氧化锆中的一种或几种为辐射剂，如图 35 所示。凝胶粒子的高比表面积是涂层在加热过程中熔化的驱动力，凝胶粒子烧结后与更大的 SiO₂ 和硼化硅粘附在一起形成一个整体，其结果是涂层粘度和热稳定性相对于 RCG、C-9 有所提高，六硼化硅在加热过程中在硼硅酸盐玻璃表面慢慢发生氧化形成表面薄膜，阻止涂层的挥发和进一步氧化。由于该涂层具有高的辐射率、粘性和稳定性，低的表面反应率等诸多优点，因此在 1650°C 仍具有较好的耐温性。将含有 C-9 涂层的 AFRSI 隔热毡和含有 PCC 涂层的 AFRSI 隔热毡在 20 MW AHF 电弧喷射设备中进行热评估，样品被加热到 1093°C，每 9 min 热循环一次，每次记录隔热毡背面的最大温度，最终测得 PCC 涂层平均背面最大温度在飞行时间 1200 s 后达到 276.6°C，而 C-9 涂层达到了 304.4°C，说明 PCC 涂层具有比 C-9 涂层更高的辐射率，图 36 给出了 PCC 涂层和 C-9 涂层的辐射率随温度变化的关系^[313]。

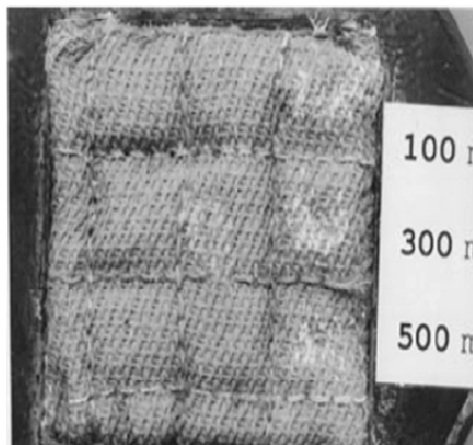
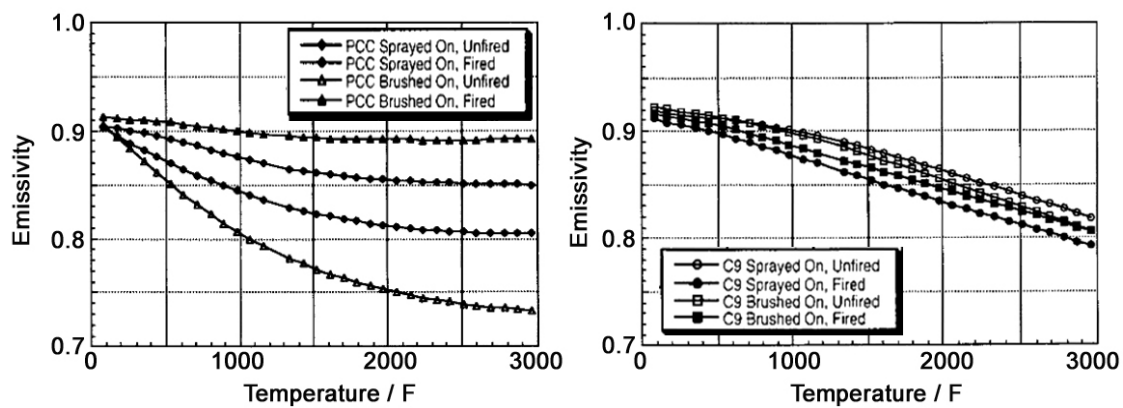


图 35 Nextel/AFRSI 表面的 PCC 涂层
Figure 35 PCC coatings on Nextel 440/Saffil AFRSI

图 36 PCC 涂层和 C-9 涂层的辐射率随温度变化的关系^[313]Figure 36 Variation of emissivity with temperature on the surface of PCC coating and C-9 coating^[313]

6.6 防隔热涂层的制备技术

结合碳纤维增强陶瓷基复合材料、隔热瓦及隔热毡的特殊性以及不同应用环境下对涂层的性能要求不同, 目前已经开发出多种防隔热涂层制备技术。常用的主要有气相沉积法、包埋法、浆料涂刷法、热喷涂法、原位反应法、溶胶凝胶法等。

气相沉积法: 化学气相沉积 (CVD) 是目前最为成熟的碳纤维增强陶瓷基复合材料抗氧化烧蚀涂层制备方法, 其制备机理比较复杂, 主要过程为涂层原料的某种气相物 (如卤化物) 经热分解还原成蒸汽, 在一定温度的基材上发生化学反应并同时沉积。与其它方法相比, CVD 具有沉积温度低, 涂层致密度高, 可对涂层化学组成和结构进行较为精确控制等优点。CVD 沉积的材料种类很多^[314], 针对热结构复合材料基体的涂层主要包括碳化物^[237,315,316]、氧化物^[317]、硼化物^[318]以及氮化物^[319]等。王玲玲等人^[320]采用 CVD 在 C/C-SiC 表面沉积了 SiC 涂层, 沉积产物为单一的 β -SiC 结晶相, 且与基体结合良好, 抗氧化烧蚀性能具有明显的提高。吴敏等人^[321]采用 CVD 制备了 ZrC 涂层, 涂层具有很好的结构稳定性和良好的抗热震性能。王亚雷^[322]采用 CVD 制备了 HfC 涂层, 实现了对 HfC 涂层组织结构的可控, 分别获取了等轴晶、针状晶和柱状晶组织。但是, CVD 必须在真空或保护气氛下进行, 因此对设备的气密性要求较高, 不适用于大尺寸部件。此外, CVD 的沉积效率较低, 生产成本很高, 因此限制了其在工程上的广泛应用。

物理气相沉积 (Physical Vapour Deposition, PVD) 也是制备高发射涂层的手段之一。通过高能电子束轰击前驱物产生气态分解物, 沉积在基体表面形成均匀薄膜。Yi 等人^[323]以 SiC 为原料在无缝钢管上通过 EB-PVD 沉积 SiC/SiO₂ 薄膜, 薄膜表面光滑紧密, 全波段内发射率和反射率分别为 0.7 和 0.35。此种方法制备的涂层性能优越, 但成本高, 对基体材料性能要求较高, 难以普及。

热喷涂: 热喷涂是把金属或陶瓷粉末送入高温的火焰中, 利用焰流将喷涂材料加热到熔化或半熔化, 加速并高速撞击至基体表面而形成涂层。由于热喷涂具有很高温度的焰流, 因此在制备高熔点陶瓷材料的方面具有很大优势, 同时它还有沉积效率高、大气环境可制备致密性高的涂层、成本较低等优势, 已被广泛应用于高温热障涂层领域^[324-327]。

目前, 一些研究人员也采用等离子喷涂制备抗氧化烧蚀涂层。Bartuli 等人^[176]采用低压等离子喷涂制备 ZrB₂-SiC 抗氧化复合涂层。为进一步提高该超高温陶瓷的抗氧化性能, Tului 等人^[328]采用可控气氛等离子喷涂制备 ZrB₂-SiC-MoSi₂ 复合涂层, 涂层具有更好的抗氧化性能。王焕宁^[329]采用大气等离子喷涂技术在已经制备了 ZrB₂-SiC-玻璃内层的多孔碳纤维增强陶瓷基复合材料基体表面制

备 ZrB_2 - $MoSi_2$ -玻璃涂层, 在氧-乙炔火焰考核过程中, 涂层表现出优良的耐烧蚀性能, $2400^\circ C$ 烧蚀 600 s 后, 试样质量烧蚀率仅为 0.31×10^{-4} g/s。牛亚然等人^[330]采用大气和真空等离子喷涂工艺制备出了 $MoSi_2$ 涂层, 采用低压惰性气氛环境下等离子喷涂制备出了 ZrB_2 - SiC 涂层, 涂层具有较好的高温抗氧化性能。Wu 等人^[331]采用等离子喷涂制备了 $MoSi_2$ 抗氧化涂层, 由于喷涂过程中 $MoSi_2$ 粉经历了高温氧化烧蚀作用, 从而得到了 $MoSi_2$ - Mo_5Si_3 - SiO_2 的混合涂层, 但涂层总体致密度良好, 副产物并未显著降低涂层的抗氧化性能。文波^[332]针对 C_f/SiC 复合材料服役环境特征及其对耐烧蚀涂层性能需求, 采用大气等离子喷涂技术在 C_f/SiC 复合材料表面制备了 $Al_2O_3/ZrO_2/SiO_2$ 中高温 ($1000^\circ C \sim 1600^\circ C$) 涂层体系、 TiC 高温 ($1600^\circ C \sim 2000^\circ C$) 涂层体系以及 ZrC 超高温 ($2000^\circ C \sim 3000^\circ C$) 涂层体系, 各体系均表现出了良好的耐烧蚀性能。

另外, 一些研究人员也采用热喷涂技术制备高发射涂层。如王东源^[333]采用大气等离子喷涂工艺在 YSZ 涂层外制备了具有高吸收率和高发射率的 $NiCr_2O_4$ 涂层, 在温度为 $1050^\circ C$ 的条件下, 双层涂层的隔热能力较 YSZ 单层涂层高出 11.5%。常云鹏^[334]以氧化镧、氧化钙、氧化铬为原料, 采用固相合成法制备 $La_{0.8}Ca_{0.2}CrO_3$ 原始粉末, 采用等离子喷涂法在高温合金基体表面制备高发射率涂层, 涂层结合强度为 21 MPa, 在 $600^\circ C \sim 800^\circ C$ 温度范围内, 其全波段发射率可达 0.87~0.88。

包埋法: 包埋法是目前得到较多使用且研究较为成熟的方法。它是将复合材料构件放入液态或固态介质中, 在高温保护气氛下进行热处理, 反应物沿基体表面向内扩散并反应形成涂层^[335,336]。其优点包括工艺简单、基体尺寸变化小、涂层致密度高、易形成梯度涂层结构等, 因而所得涂层结合强度高。Fu 等人^[337]采用两步包埋法制备 SiC 抗氧化涂层, 在 1773 K 条件下涂层能提供 310 h 的静态氧化保护, 失重仅为 0.63%。马康智^[338]采用包埋法成功地在 C/C 复合材料基体制备了厚度相对均匀、致密度高的 SiC 涂层。Xu 等人^[339]采用包埋法制备 $MoSi_2$ - Si 涂层, 研究结果表明试样经 $1550^\circ C$ 空气氧化 50 h 和 $1550^\circ C$ 到 $100^\circ C$ 热震 50 次后, 抗弯强度保持率分别为 85%和 80%。刘荣军等人^[340]采用包埋法在 C_f/SiC 复合材料表面制备了 $MoSi_2$ - SiC - Si 抗氧化涂层, 所得涂层致密、无裂纹, 在 $1400^\circ C$ 空气中氧化 1 h 后试样的质量保留率为 94.1%, 强度 294.0 MPa, 说明涂层具有良好的防氧化作用。

但是, 包埋法也具有一些缺点, 如涂层均匀性得不到保证、在纤维端处沉积非常少等。此外, 由于反应温度高, 渗入的原子还可能与碳纤维作用导致纤维受损。

浆料法: 浆料法是将原料调制成为具有一定流动性和粘附性的浆料后, 用刷子等工具将其涂刷在构件表面, 然后进行固化、烧结处理后得到致密涂层的一种方法。王焕宁^[329]采用浆料烧结法在多孔碳纤维增强陶瓷基复合材料表面制备了出 ZrB_2 - SiC -玻璃涂层, 成功地改善了涂层龟裂的问题。张雨雷等人^[341]采用浆料涂刷法制备了 Si - Mo - Cr 复合金属涂层, 涂层在 $1500^\circ C$ 保温 3 min 到室温热震 20 次后, 失重率为 3.05%, 弯曲强度保持率为 87.29%。黄敏等人^[342]采用料浆法在碳/碳复合材料碳化硅内涂层表面制备了 Al - Si 合金外涂层, 涂层在 $1500^\circ C$ 空气中氧化 17 h 后涂层试样的质量损失未超过 5%。Smeacetto 等人^[343]采用浆料法制备玻璃复合涂层, 涂层在 $1200^\circ C$ 、120 h 以及 $1300^\circ C$ 、130 h 条件下静态氧化, 失重基本可以忽略, 未观察到基体的氧化行为。Fu 等人^[344]采用该法制备 $SiC/glass$ 双层结构涂层, 经 1573 K 氧化 150 h 和 1573 K 到室温 20 次热震试验后, 涂层失重仅为 1.07%, 导致失重的原因主要是涂层部分表面玻璃的剥离。

总体而言, 浆料涂刷法工艺简单易行, 成本低, 适合大尺寸部件的涂层制备。但是产率较低 (通常必须经过多次涂刷)、所制备的涂层结合强度不高、涂层中含有低温玻璃相、抗热震性能较差、涂层致密度不高等不足限制了这一方法在许多场合的应用。

原位反应法: 原位反应法不仅可以制备陶瓷基体, 也可以制备陶瓷涂层。 C/SiC 陶瓷基复合材料通过 Si 粉包覆, 在 $1400^\circ C \sim 1600^\circ C$ 下处理, 可以在表面生成 SiC 层。 Si - Zr 、 Si - W 、 Si_3N_4 、 Cr_3Si 、

TiN、TiC 等^[345-347]涂层均可以通过原位反应法制备。通过原位反应法制备的一个例子是在碳纤维增强陶瓷表面制备一层 CVD-SiC, 再涂敷 Y_2O_3 粉浆, 干燥后在含微量氧的保护性气氛中于 1700°C 处理, 形成 $YSiO_5$ - $Y_2Si_2O_7$ 涂层, 其抗氧化保护温度达 1600°C 以上^[252,348]。侯根良等人^[349]采用液相先驱体转化法制备了抗烧蚀 HfC 涂层, 涂层与基体之间有良好的结合强度。Ren 等人^[350]采用原位反应法在 C/C 基体表面制备了 HfB_2 -SiC 涂层, 在 1773 K 大气环境考核 265 h 后, 质量烧蚀率仅为 $0.41 \times 10^{-2}\text{ g/cm}^3$ 。

溶胶凝胶法: 溶胶-凝胶法是采用酯类化合物和金属盐为原料制备无机固体材料的一种方法, 该方法要求涂层材料能与碳纤维增强陶瓷基复合材料或隔热瓦润湿, 有一定粘度和流动性, 均匀地固化在复合材料表面, 并能以化学和物理的方法与复合材料结合。目前用该方法制备了连续的对基体有保护作用的 SiO_2 、 Al_2O_3 以及它们的复合涂层。具体的做法是将 C_f/SiC 陶瓷基复合材料浸入溶胶中, 再置于空气中进行水解, 然后干燥, 并烧结于 C_f/SiC 陶瓷基复合材料的表面, 经过多次反复, 最后制成抗氧化层。张宗涛等人^[351]研究了 SiC 晶须表面溶胶-凝胶法涂层对抗氧化性的影响, 采用异丙醇铝及正硅酸乙酯为原料, 制成了 Al_2O_3 、 SiO_2 及莫来石涂层, 均可提高抗氧化性。Li 等人^[352]采用溶胶-凝胶法在 SiC 表面生成了 $1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ 的 $(Ca_{0.6}Mg_{0.4})Zr_4(PO_4)_6$ 涂层, 抗热震性及抗碱腐蚀性都有很大提高。另外, 还可以用溶胶-凝胶法制成 TiO_2 涂层 SiC 纤维。Li 等人^[353]采用水解正硅酸乙酯制备了 $SiC-B_4C/SiC/SiO_2$ 涂层, 涂层在 $500^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 之间具有良好的自愈合性能, 经 1500°C 氧化 50 h 后失重少于 1.5%, 显示出优秀的抗热震性能。Liedtkev 等人^[354]利用溶胶-凝胶法在 C_f/SiC 复合材料表面制备了 SiC 抗氧化涂层, 与包埋法相比, 在成本上有大幅度降低。

上述制备涂层的各种方法各具优缺点。涂层制备工艺以及涂层材料种类的选择必须充分考虑使用环境的要求。不同温度条件下, 选用的材料不同, 所选择的工艺也不尽相同。

6.7 发展方向

相对于航天飞机低热流长时加热的气动热环境, 高超声速飞行器不仅面临长时间高速气流冲刷、振动、氧化等问题, 还存在较为苛刻的空间和质量等约束条件, 对热防护系统提出了严重挑战。因此, 现有的防隔热涂层已经从单纯的材料研制发展到材料与结构相结合的新型热防护系统构建; 从传统的防热、隔热分开设计向防热-隔热一体化的轻质方向发展; 从单纯的单层涂层研究过渡到复合涂层、梯度涂层、复杂涂层结构发展。目前还需解决的问题:

(1) 提高涂层发射率。在下一代高超声速飞行器中, 钝性机翼前缘将会被锐形机翼前缘所取代以减少气动阻力, 然而气动加热速率也因此急剧升高, 所以机翼前缘材料需要能够长时间承受高温。材料表面的辐射传热能够将系统能量辐射出去, 使得系统表面温度降低。然而目前研究主要集中在涂层抗氧化方面, 有关热防护系统防隔热材料表面涂层发射率的研究相对较少, 提高涂层发射率对材料长时间耐高温至关重要。

(2) 提高涂层与基体结合能力。由于基体材料与涂层之间热膨胀系数不匹配, 导致两者之间的结合能力相对较差, 使得涂层在恶劣的高温环境中容易因开裂剥落而失效。一方面, 研究者们采取了多层多组分涂层、功能梯度涂层等技术缓解了涂层的开裂趋势; 另一方面, 开发了多种新型涂层制备技术, 完善和发展了传统工艺以提高两者之间的结合能力。但仍需在提高涂层抗热震性、自愈合等方面开展更深层次的研究。

(3) 长时间耐高温涂层的开发。目前国内外研发的涂层在 1873 K 温度下能够长时间抗氧化, 在超高温环境下短时间有效也有报道, 但是耐超高温超长时间的涂层研究较少。动态环境中涂层的抗氧化和抗冲刷问题仍没能解决。

(4) 应用于大型复杂零件表面涂层的可靠性研究。目前研究主要针对试验级涂层, 要实现在大型

复杂零件表面的涂层制备, 仍需对涂层的质量稳定性、均匀性及完整性等问题开展深入系统的研究。

7 高温热密封材料

可重复使用飞行器及高超声速飞行器在飞行或再入阶段要经历高超声速的飞行过程, 由于气动载荷的作用, 飞行器表面出现很大的温升, 高温气流会沿组元或部端之间缝隙侵入内部, 给飞行器的安全服役带来隐患。为防止表面高温气流由表及里的传递, 各种部段及活动部位需要进行高温长时间热密封。

目前, 已经发展出了一系列各具特色的高温密封材料和组件, 包括高温粘结剂、静态密封材料和动态密封组件。其中高温胶粘剂主要用于各部件或舱段之间的组装、连接, 静态密封材料主要用于机身缝隙、接口和开口部位的环境密封, 动态密封组件主要用于门、舵、轴类活动部位密封。本节主要介绍这三类高温材料的研究进展和典型应用。

7.1 高温胶粘剂

高温胶粘剂主要分为无机耐高温胶粘剂和有机耐高温胶粘剂。

耐高温无机胶粘剂: 无机耐高温胶粘剂是由无机盐、无机酸、碱金属和金属氧化物、氢氧化物等组成的一类范围相当广泛的胶粘剂, 其主要种类有磷酸盐、硅酸盐、氧化物、硼酸盐、硫酸盐等^[355]。无机胶粘剂具有优异的耐高、低温性能, 具有可常温固化、固化收缩率小、耐久性优良、抗辐射性好、原料易得、价格低廉、经济环保、制备工艺简单、生产周期短、使用方便等优点^[356], 广泛地应用于机械制造与维修, 粘结金属、陶瓷、玻璃、石料等材料, 是应用量大且有发展前途的胶粘剂。

耐温性最好的无机胶粘剂为磷酸铝、磷酸铬等。磷酸盐型无机胶粘剂通常由磷酸或浓缩磷酸、填料和固化剂等组成, 但由于某些特殊需要还可加入一些特殊物质, 如促凝剂、酸性抑制剂、发泡剂以及气泡稳定剂等。磷酸盐胶粘剂主要有硅酸盐-磷酸、酸式磷酸盐、氧化物-磷酸盐等种类, 固化温度可选择范围较广。

目前, 俄罗斯对于磷酸铝胶粘剂的研究处于国际领先水平, 其室温固化胶粘剂使用温度可达 1700°C, 可用于粘接钛合金、石墨等材料。欧美等国研发的室温固化胶粘剂最高使用温度可以达到 1500°C^[357-360]。这些胶粘剂可用于导弹、火箭、卫星和飞船上的零部件粘接。国内, 王超等人^[361]制备了一种可以在 160°C 固化、耐温 1500°C 的磷酸盐胶粘剂, 可以应用于陶瓷粘接、陶瓷的修补及耐高温复合材料的制备。

硅酸盐型的无机胶粘剂以硅酸钠为主, 加入氧化物、铝粉、石墨粉及水泥等配制而成, 经济环保, 被广泛地应用于建筑领域, 也能满足陶瓷粘接和修复的要求^[362]。曾宪光等人^[363]制备了一种改性硅酸盐粘接涂层, 该粘接涂层的剪切强度为 25.3 MPa, 水中浸泡 24 h 的吸水率为 0.201%, 在 1000°C 以下热稳定性优异。

氧化物胶粘剂 (陶瓷胶粘剂) 是由 MgO、ZnO、ZrO₂、Al₂O₃ 等及碱金属氢氧化物和硼酸, 再加上增稠剂及其它填料配制而成。这种胶粘剂最高使用温度可达 3000°C, 主要用于金属、陶瓷、玻璃等无机材料的粘接。金属胶使用温度较高, 可达 1000°C, 抗氧化性和胶接强度较好, 但其粘接工艺复杂, 成本高昂, 限制了其应用^[364]。另外, 玻璃也属于一种良好的无机胶粘剂, 熔融玻璃具有较高的黏附性能, 对胶接基体润湿铺展, 并在粘接界面处和基体之间发生化学反应, 玻璃冷却后固化可以制备高强度的结构件。利用熔融玻璃对陶瓷基复合材料粘接制备的结构件也可在高温下使用^[365-367], 但使用温度往往低于玻璃软化温度。此外, 玻璃粘接需要高温高压处理, 可用作结构胶,

不适合用作修复、密封胶。

对于特殊的耐高温材料, 选用同质材料作为胶结剂进行粘接、修复效果好, 且耐温性能好, 如石墨粘接石墨^[368], 此类胶粘接不存在粘接界面, 而且耐温性和粘接效果均非常优异, 但其同样存在工艺复杂、昂贵、需要高温处理等不足。

耐高温有机胶粘剂: 耐高温有机胶粘剂是以耐高温聚合物为基体, 添加各种填料而制得的耐高温胶粘剂。由于大部分耐高温高分子聚合物在中低温胶结强度高、综合性能好、固化温度低、粘接工艺相对简单方便, 因此选用其作为耐高温有机胶粘剂的基体, 在中低温发挥粘结主导作用。但是耐高温高分子聚合物在高温阶段会发生分解, 胶粘剂整体网络结构破坏, 大部分耐高温高分子聚合物最高使用温度很难超过 600°C。因此为提高耐高温性能, 耐高温有机胶粘剂一方面通过对有机高聚物进行改性, 优化耐高温高聚物聚合网络结构, 提高中低温粘结性能, 提升胶粘剂温度抗性; 另外一方面通过添加各种填料, 使其高温陶瓷化实现高温下高强度粘结^[369,370]。目前, 相关报道最多的耐高温胶粘剂主要有环氧树脂类胶粘剂、酚醛树脂类胶粘剂、有机硅树脂类胶粘剂、聚氨酯类胶粘剂和聚酰亚胺类胶粘剂。其中环氧树脂类胶粘剂使用温度较低 (< 500°C), 其它四类胶粘剂改性后耐温可达 1000°C。

环氧树脂有单组份环氧树脂和双组分环氧树脂。双组分环氧树脂需要外加固化剂, 可在常温或者高温固化, 单组份环氧树脂存在潜伏型固化剂, 一般需要加热固化。俄罗斯在上世界 60 年代到 80 年代开发出了多种耐高温环氧结构胶粘剂^[371], 其 K 系列和 TK 系列均表现出优异的粘接性能, 可用于设备制造过程中的粘接, 但其使用温度不超过 400°C。日本也有相关专利报道了多种环氧树脂胶粘剂, 能在 350°C 以下使用, 并具有很高的弯曲强度^[372-374]。美国 Ciba 公司和 3M 公司研制了一系列改性环氧树脂胶粘剂^[375,376], 它们具有优异的粘接性能, 广泛地应用于金属、玻璃钢和碳纤维复合材料等的粘接及航空航天器的粘接和修补。

环氧树脂具有优异的粘结性能, 适用于有氧和无氧环境, 但由于其主链易被破坏, 不经过有机改性的话使用温度一般不超过 300°C。环氧树脂中含有活性较高的环氧基, 一方面可与酚醛树脂、有机硅树脂、聚酰亚胺等有机胶粘剂进行共聚反应, 另一方面, 引入多种活性官能团, 可提高其耐温性能, 使用温度可提高到 500°C^[377,378]。侯其德等人^[377]研制的有机硅改性环氧树脂可在 400°C 长期使用, 短时耐温达 460°C, 且在 300°C 具有超高的粘结强度, 其粘结钢-钢的剪切强度达到 818 MPa。张多太^[378]研制的 F 系列环氧树脂固化剂可使通用环氧树脂耐 300°C ~ 500°C 的高温, 瞬时可达 1000°C 以上, 且几乎无烟、无气味, 耐蚀性能提高一个数量级。

酚醛树脂是最早开发并应用于胶粘剂工业的一类耐高温树脂, 其含碳量很高, 高温碳化后生成无定形碳, 对含碳类基体的相容性好, 其耐热、耐化学腐蚀、电绝缘性能均良好, 并且原料易得, 易于工业化生产。但是, 酚醛树脂经碳化后, 大量热解组分挥发, 在粘接界面上会产生许多收缩裂纹, 脆性大, 硬度高, 剥离强度低, 很难单独用作耐高温胶粘剂, 往往需要通过有机改性和加入填料来提高其韧性和耐温性能。Anikin 等人^[379]利用填料 C、B、Cu、Zr、Ti、Hf、Ta、ZrB₂ 等改性酚醛树脂, 制备出能耐 800°C ~ 2500°C 的耐高温胶粘剂。Koyam 等人^[380]利用改性的酚醛树脂粘接碳碳复合材料, 经高温真空碳化, 胶粘剂能在 2000°C 处理下强度达到 10 MPa。目前, 国内主要有黑龙江石油化工研究院、中科院煤化所、北京航空航天大学 and 东南大学等制备出耐温性能良好超 1000°C 的改性酚醛树脂。Wang 等人^[381,382]在酚醛树脂中添加 SiO₂、B₄C 等填料改性制备出了耐高温有机胶粘剂, 在 1000°C 热处理后剪切强度达到 15.8 MPa, 并在此基础上添加超细 SiO₂ 制得能在 1500°C 保持 17.1 MPa 剪切强度的耐高温胶粘剂, 该胶粘剂主要用于粘接石墨、碳碳复合材料和氧化铝陶瓷。由于酚醛树脂在无氧条件下才能转化为石墨碳, 酚醛树脂的高温应用往往需要在惰性气氛或者真空条件, 这在一定程度上限制了其应用。

有机硅树脂以 Si-O-Si 为主链, 侧基为有机基团的聚合物, 其兼具有机无机聚合物的特性。由于 Si-O 键具有很高的键能, 有机硅树脂的耐温性能较好。此外, 有机硅树脂的有机无机双重性使得其在高温下的陶瓷化产率较高, 因此其高温力学性能优异, 在航空航天领域得到了广泛应用。俄罗斯在耐高温有机硅胶粘剂的研究应用领域走在世界的前列, 其研制的 BK 有机硅树脂系列已经应用于航空航天领域^[383], 耐温高达 1200°C, 可用于钢、钛等金属以及石墨、氧化铝等非金属材料的粘接, 甚至金属与非金属材料的粘接。国内主要有中国科学院化学研究所、国防科技大学、北京航空航天大学、天津大学和吉林大学等对耐高温有机硅树脂做了大量的研究^[384-387]。此外, 国内外的研究者还采用不同硅树脂粘接陶瓷材料, 通过硅树脂在高温下发生热解转化, 得到组成和结构与被粘材料相近的陶瓷粘接层, 实现对陶瓷材料的高温连接。由于硅树脂转化的粘接层材料与被粘材料直接以化学键结合, 因而高温处理后, 硅树脂胶粘剂具有优异的耐高温性能及较好的强度。研究者先后采用 SR249、SR350、SR355、YR3184、YR3370、H44、MTES、PTES、PMS (MK)、PPS (H62C)、D4H、D4Vi、PHMS 等硅树脂^[370,388-401]和碳化硅、钛、铝、硅粉等填料为粘接材料, 通过在惰性气氛中 800°C ~ 1400°C 热处理, 得到具有优良力学性能与耐温性能的陶瓷接头, 该方法被广泛用于连接碳化硅陶瓷、石墨、Cf/SiC 复合材料。硅树脂在陶瓷材料连接上的应用进一步证实了其优异的高温粘接性能, 可用作耐高温胶粘剂。但是, 有机硅树脂的主要缺点在于性脆、韧性差、中低温粘结性差, 对于结构粘接或者动密封安全性较低, 虽有研究报道用碳化硅晶须增韧^[402], 但增韧效果也非常有限。因此为拓展其应用, 协调处理有机硅树脂的柔性与其粘结性是耐高温有机硅发展的一个方向。

聚氨酯反应活性高, 可以常温固化, 韧性、耐低温性好, 但耐水、耐高温性差, 原料成本高, 工艺复杂, 很少作结构胶粘剂使用^[403]。俄罗斯科学家用卡硼烷对聚氨酯进行改性, 制得了最高使用温度为 500°C ~ 800°C 的 BK-20 胶粘剂以及最高使用温度 800°C ~ 1000°C 的 BK-20M 胶粘剂, 用于钢、钛合金、黄铜和玻璃钢胶接^[404]。

聚酰亚胺聚酰亚胺是大分子主链中含有酰亚胺环状结构的环链高聚物, 具有优良的热稳定性、耐热老化性、高温力学性能、电性能、耐化学介质性及耐辐射性能, 是目前工业应用耐热等级最高的商业化聚合物, 它主要用作铝合金、钛合金、陶瓷基复合材料的结构胶粘剂, 广泛应用于宇航、电工和微电子等领域^[405,406]。美国 NASA 研制的 LARC 系列胶粘剂已被用作空间高温胶^[406]。但是, 无论是缩聚型还是加成型聚酰亚胺, 其固化产物韧性均较差, 改性方法主要是在主链中引入柔性基团或在均聚物中引入结构不同的连接基团对其进行增韧^[407]。

综上所述, 耐高温有机胶粘剂具有很宽的使用温度范围。一般而言, 耐高温有机胶粘剂在 600°C 以下主要依靠有机组分粘结, 不仅具有很高的粘结强度, 而且有机胶粘结韧性也相对较好。在高于 600°C 的高温范围, 耐高温有机胶粘剂的有机聚合物分解。一方面, 有机组分在无氧高温条件下会发生碳化生成石墨、碳化物等, 对于粘结石墨、碳化物材料具有很好的相容性; 另一方面, 无机填料会促进胶粘剂陶瓷化, 生成的高粘度液相、玻璃相也有助于补偿粘结强度, 使得胶粘剂在高温下同样具有优异的粘结性能。同时, 耐高温有机胶粘剂的室温或者低温固化、耐高低温性能、中低温高韧性、高粘结强度等优势使得其具有广泛的适用性。

但是, 无论是耐高温有机胶粘剂还是耐高温无机胶粘剂, 高温脆性仍是限制其在高温领域应用的一大瓶颈。协调优化耐高温胶粘剂的高温粘接强度与韧性是未来耐高温胶粘剂发展的一大方向。

7.2 高温静态密封材料

高温静态密封分为填隙类密封和环境密封。

填隙类密封: 填隙类密封结构是目前广泛采用的防止热流进入隔热瓦缝隙的一种热密封结构,

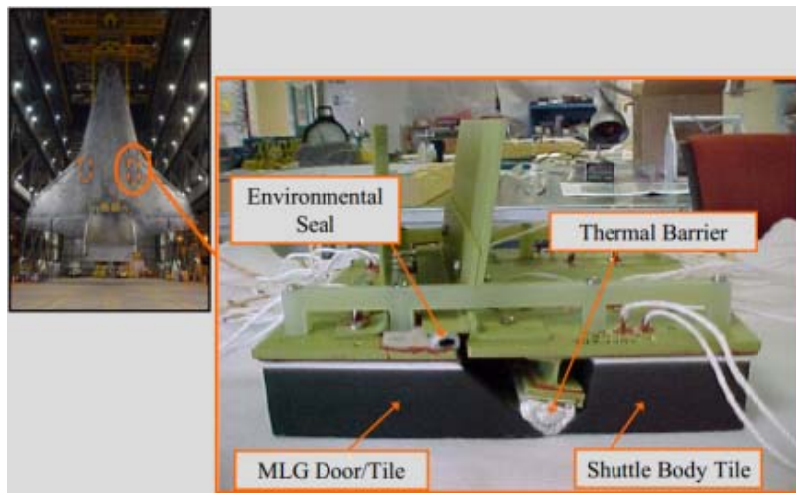


图 37 航天飞机的主起落架舱门和环境密封件
Figure 37 Main landing gear door and environmental seal of a space shuttle

它一般是由耐高温陶瓷纤维形成的织物或填充体, 具有一定的可变形性。当系统温度升高时, 热防护系统的各组件会发生膨胀, 其间的缝隙减小, 柔性的填隙类结构在受压时可以发生变形, 保证缝隙始终密封完好。对于填隙类热密封结构, 表面的高发射率涂层是其重要组成部分, 而且涂层在满足耐温、高发射率的同时, 还需要具有一定的可变形能力, 可以和填隙片一同变形, 实现缝隙密封。目前填隙类密封结构主要有两种^[408-411]: 一种是 Ames 型, 主要由两层或多层纤维织物组成, 上端沿纵向涂覆高发射率涂层, 适用于相对窄的缝隙; 另一种是 Pad 或 Pillow 型, 由铝硅纤维织物 Nextel 312 内部包裹氧化铝纤维 Saffil 形成, 有一定的厚度, 上表面涂覆有高发射率涂层, 适用于相对较宽的缝隙。Ames 填隙片一般要求具有柔性和半硬性, 通常通过不干胶叠加做成 2~5 层, 装配时可根据不同宽度缝隙随机调整厚度。Pad 型填隙片还可与高温合金丝交叉编织复合, 增加其弹性和刚性。

环境密封: 环境密封通常是在飞行器开口部位的内部, 通过一个环境压力密封件 (Environmental Pressure Seal) 来防止高温气体进入舱内而损害飞行器的内部结构。图 37 为航天飞机主起落架舱门密封结构, 包括热 (动) 密封 (Thermal Barrier) 和环境密封 (Environmental Seal) 两部分^[412]。

环境密封件是一个带有“尾巴”的球茎密封件 (Bulb seal with an attached tail), 称为 P-型密封件,

如图 38 所示。P-型密封件是由硅橡胶和纤维布构成, 其中硅橡胶作为芯材, 纤维布包裹在硅橡胶的外部。在球茎密封件的前端开有一些小的孔洞。当航天飞机在太空时, 这些孔洞的存在可以使球茎内的压力降为真空。

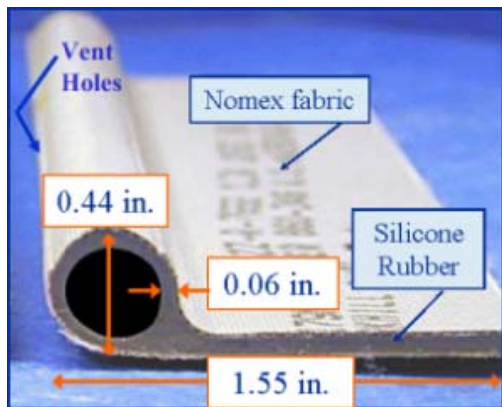


图 38 P 型环境密封件
Figure 38 P-type environmental seal

7.3 高温动态密封组件

高温动态密封件主要包括基线密封件和栅板密封件两类。

基线密封: 基线密封件是广泛用于舵、轴、舱门等动态密封的组合形式, 其典型结构如图 39 所示: 镍铬合金 (Inconel X-750) 高温弹簧骨架内部填充了隔热纤维棉, 外部同时包裹 Nextel

纤维编织的套管^[413]。这类密封件有时还包括一条纤维编织的尾状物,可以粘接或者用压板机械连接到密封部位。外层的莫来石纤维套管分为 Nextel 312 和 Nextel 440,可以是一层或者多层,视其耐温水平选择不同的型号。

图 40 所示为基线式密封件在 X-38 中应用的示意图。基线式密封条被安装在沟槽内,夹在固定部件及活动部件之间,按设计要求,密封处需达到的温度为 $1300^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ 、最大载荷为 34.5 kPa 、界面压差 $2.6 \text{ kPa} \sim 4.8 \text{ kPa}$ 、持久性为重复 $10 \sim 100$ 次^[414]。

影响基线密封件弹性的一个重要因素是合金弹簧管的编织方式。目前合金弹簧管的编织方式主要有两类,一种是人字形斜纹编织花纹,在生物医用领域,这种编织结构被称为 Wallstent 支架结构;另一种金属编织花纹是圆形网眼式的花纹,在生物医用领域,这种编织结构被称为 Strecker 支架,如图 41 所示。美国格伦研究中心采用 Strecker 支架结构来作为柔性密封条的弹性支架^[415],研究人员为了获得良好的弹性结构,通过选用不同的合金丝和编织参数来实现目标。

影响基线密封耐温性的重要因素是高温合金丝的耐温性。由于丝材和块体材料在抗高温氧化性能方面的巨大差异,Inconel X-750 弹簧管在 670°C 左右开始出现回弹失效^[416],因此这种动密封结构无法满足高温长期使用的需求。2005 年,美国格伦研究中心通过使用 Rene 41 合金和改变合金弹簧外层陶瓷编织体的层数来改善这种动密封结构的高温性能。通过对不同温度下材料回弹性能的测

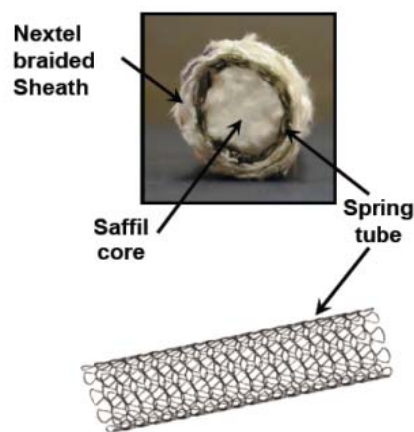


图 39 基线密封结构形式

Figure 39 Schematic of baseline seal structure

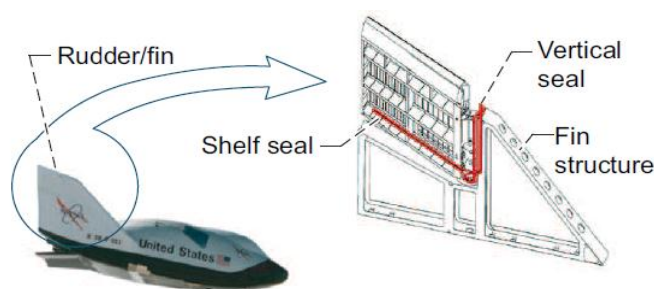


图 40 X-38 方向舵/翼面典型密封界面图解

Figure 40 Rudder / fin structure and seal locations for X-38 vehicle

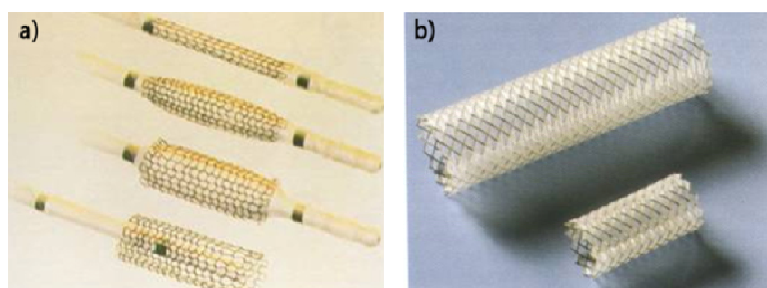


图 41 编织支架示例: (a) Strecker 支架结构; (b) Wallstent 支架结构

Figure 41 Schematic of kitted spring tube: (a) Strecker structure; (b) Wallstent structure

试发现, 增加外层包裹陶瓷纤维的层数对于提高密封条的高温回弹性没有明显的帮助, 反而还会在一定程度上阻碍密封条恢复原状。而使用 Rene 41 合金为弹簧骨架则可以明显改善密封条的回弹性能, 这种密封条在 970°C 仍然具有 72% 的回弹性能, 但在 1100°C 也仍然仅剩 9% 的回弹程度, 依旧不是可以满足需求的理想的高温密封材料。

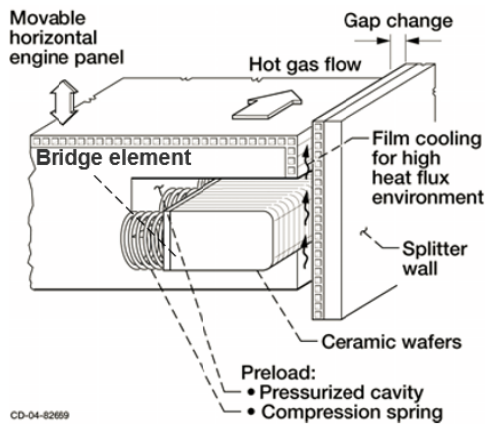


图 42 栅板式密封结构示意图^[417]

Figure 42 Schematic of ceramic wafer seal structure

中, 氮化硅陶瓷的综合性能最为理想。这种密封结构的正常使用温度可达 1357°C, 栅板间的相对滑动可依照侧壁的扭曲变形来调整。研究表明, 这种栅板密封结构可在外界压差的条件下进行自密封, 因此与编织管状密封相比, 不仅具有更高温度的热屏障性而且气体漏率更低, 耐久性也更好。

对于大缝隙结构, 栅板密封结构的回弹性略显不足, 因此开发了辅助密封回弹性的预载荷装置。密封结构预载荷装置的使用是促进密封接触面贴合充分, 保证密封效果, 其研发受到 NASA 的高度重视^[418]。研制了两种预紧力弹簧, 分别为 NHK Spring 公司研制的氮化硅压缩弹簧和 Bal Seal 工程公司研制的倾斜盘绕弹簧。两种弹簧均能在高温 (1100°C) 下工作。第二种倾斜弹簧还具有一种独特的性能, 它的回弹力并不随着压缩量的增大而不断增大, 而是在很大的挠度范围内都可以保持常值不变。这一点很适合用于密封结构的预紧力, 因为它可以保证在很大的冲程内, 弹簧不会给密封面施加额外的力。另一个好处在于倾斜弹簧被制成长条状, 可以直接安装在密封凹槽内, 甚至拐角的地方。

7.4 发展方向

近年来, 随高超声速、重复使用类飞行器的发展, 国内对高温热密封材料的需求不断增加, 相关研究也不断深入。但受技术知悉范围的限制, 至今公开研究报道很少。尤其受研究历史和基础原材料水平的局限, 国内在高温热密封材料研究方面仍属于起步阶段, 和国外先进水平还存在一定差距, 以下是几个亟待解决的问题。

在高温粘结剂方面, 应更重视断裂延伸率和全温度范围的粘结强度指标。受传统粘结剂 (用于材料连接) 的影响, 目前国内在粘结剂研究方面仍是偏重高温连接强度的研究。而对于高温密封用粘结剂, 因其常处于应力循环状态, 其断裂延伸率和全温度范围的粘结强度更为重要。断裂延伸率赋予胶粘剂一定柔韧性, 防止在冷热交变状态时胶粘剂与被粘交界面的脆性剥离, 可通过纤维 (或晶须) 辅助或改善胶粘剂与被连接材料界面的润湿性等方法改善; 全温度范围的粘结强度可防止在某一薄弱连接强度温度区间的开裂, 尤其对于有机转化类高温粘结剂, 转化温度时往往强度很低甚

栅板密封: 栅板式密封件最早应用在 X-51 的超燃冲压发动机内^[417]。为了保证发动机有效、安全的工作, 同时尽量避免携带复杂、笨重的冷却系统, 推进器密封结构必须能够承受气体极高的温度 (1100°C ~ 1371°C) 和压力 (近 0.7 MPa), 同时还应具有很强的抗氧化和防氢脆的能力。发动机的侧壁在这种热-力联合作用工况条件下很容易发生扭曲, 因此要求密封件在多次热力循环后, 仍能保持良好的回弹性, 以保证与对接面的充分接触。20 世纪 90 年代初 NASA 开发栅板密封结构, 见图 42。

在研制过程中, NASA-GRC 中心分别试验了烧结氧化铝、烧结 α -碳化硅、均相稳定热压氮化硅和烧结氮化硅等材料。在所有的备选材料

至完全失去强度, 极易导致在此温度区域的密封失效, 配方设计时应充分考虑在此温度区域的强度补偿, 通过添加维持该温度区域粘接强度的组分 (如低熔点玻璃组分) 进行调整。

在静态密封材料方面, 目前国内与国外最大的差距在于基础原材料 (如莫来石、氧化铝连续纤维等) 方面的差距。国内成熟的石英和高硅氧等连续纤维耐温水平一般在 900°C 以下, 所制备的静态密封件难于突破 900°C 的长期和循环使用条件, 而莫来石连续纤维属于国外对国内的控制原材料, 成为制约国内该领域发展的主要因素之一。虽然国内已部署氧化铝系列连续纤维的研制, 但短期内仍难满足国内新装备研制的需求。静态缝隙密封材料研制方面另一个突出问题是静态密封件的高发射涂层。在缝隙露出表面一端通常需要涂覆高发射涂层, 理论上可将 90% 以上的热量发射出去。由于密封材料服役时常处于压缩-回弹循环状态, 其涂层也应具有一定柔性以适应其伸缩。虽然国内关于高发射涂层已有大量研究报道, 但多是基于刚性基体, 涂层也多属于具有脆性的玻璃态涂层, 关于柔性涂层相关研究还不多见。近期, 天津大学针对上述问题, 采用“蛇皮鳞片”类结构制备具有柔性特征高发射涂层, 并结合高发射涂层和纤维改性提高国内现有氧化物连续纤维的耐温性, 开展了基础研究工作, 并获得了初步成效。

在动态基线密封方面, 除上述莫来石连续纤维的原材料制约外, 还存在另外两个突出的问题: 一是耐高温合金丝, 虽然国外此类合金丝不禁运, 国内也有相应的高温合金材料, 但发展自主生产的耐高温合金细丝工艺国内仍是空白, 近期随需求牵引和国家部署, 国内已开展初步研发工作; 二是高温动态密封评价装置和标准, 针对高温动态密封构件的压缩-回弹、热暴露、热泄露、热磨损等性能, 国内至今缺少相应的测试装备和评价标准, 也在很大程度上制约了国内高温动态基线密封材料和构件的研究和发展。

8 结束语

热防护系统和热防护材料是发展和保障高超声速飞行器和空天飞机在极端环境下安全工作的关键技术之一。陶瓷及陶瓷基复合材料耐高温、热化学稳定性好等优点使其成为高超声速飞行器和空天飞机的再入和动力系统等极端环境下应用最重要的热防护材料。本文首先回顾了热防护技术和热防护材料的发展历史, 然后根据新型高超声速飞行器和空天飞机发展对热防护材料的挑战和需求, 重点介绍了陶瓷热防护材料包括超高温陶瓷、纤维增韧超高温陶瓷基复合材料、大面积隔热材料、防隔热涂层、高温热密封材料的发展现状。

随着航天技术的不断发展, 陶瓷基超高温陶瓷热防护材料未来的发展方向包括: 超高温陶瓷需要重点解决脆性和抗热冲击性差的问题, 包括发展三元层状的 MAB 相超高温陶瓷和设计仿生叠层材料; 纤维增韧超高温陶瓷基复合材料需要同时解决基体和纤维抗氧化的问题, 特别是发展超高温陶瓷纤维增韧超高温陶瓷复合材料; 大面积隔热材料需要在进一步降低密度的同时提高强度, 同时发展耐 1500°C 以上高温稳定性好的新型隔热材料; 防隔热涂层材料需要解决涂层与基体相容性的同时, 重点发展抗极端环境腐蚀的涂层体系; 高温热密封弹性元件材料需要同时具有低弹性模量和高强度, 高温胶/粘结剂需要解决室温固化/粘结和高温稳定型的问题, 纤维隔热布、毡等需要解决低热导率、低密度和高温稳定性的问题。

作者希望本文能够为今后发展极端环境应用的更加高效、可靠的热防护材料和体系提供参考。

致 谢

为撰写本文, 本刊编辑部于 2017 年 5 月 4 日至 6 日在中国科学院沈阳金属研究所组织召开了一

次“防隔热材料研讨会”, 包括本文大多数作者在内的 30 余位专家出席了会议并献计献策, 为本文建立了一个基本框架。在此谨向全体与会专家表示衷心感谢。

北京航空材料研究院陈大明教授、中国科学院大学向军辉教授、北京航空航天大学张跃教授、中国建筑材料科学研究总院胡利明教授、济南大学刘福田教授、清华大学龚江宏博士、天津大学郭安然博士、北京理工大学孙世杰博士、中航复合材料有限责任公司梁艳媛等人为本文的撰写提供了部分参考资料或参与了本文部分章节的编写工作。在此一并致谢。

感谢中国科学院院士韩杰才教授为本文作序。

参考文献

- [1] 杜善义, 方岱宁, 孟松鹤, 等. “近空间飞行器的关键基础科学问题”重大研究计划结题综述[J]. 中国科学基金, 2017, (2): 109–114.
- [2] ZOBY EV, THOMPSON RA, WURSTER KW. Aeroheating design issues for reusable launch vehicles: a perspective [R]. AIAA-2004-2535. USA, Hampton: 34th AIAA Fluid Dynamic Conference and Exhibit, 2004.
- [3] BEHRENS B, MULLER M. Technologies for thermal protection systems applied on re-usable launcher [J], *Acta Astronautica*, 2004, 55 [3–9]: 529–536.
- [4] 王希季. 航天器进入与返回技术[M]. 北京: 宇航出版社, 1991.
- [5] 南海阳, 韩晓明, 刘洪引, 等. 国外临近空间飞行器发展现状及趋势[J]. 飞航导弹, 2014, (10): 3–8.
- [6] 邹军锋, 李文静, 刘斌, 等. 飞行器用热防护材料发展趋势[J]. 宇航材料工艺, 2015, 45 (4): 10–15.
- [7] FAHRENHOLTZ WG, HILMAS GE. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environments [J]. *Scripta Materialia*, 2017, 129: 94–99.
- [8] 孙嘉陵. 洲际导弹的头部防热[J]. 中国航天, 1979, (3): 3–31.
- [9] MATHIEU RD. Mechanical spallation of charring ablators in hyperthermal environments [J]. *AIAA Journal*, 1964, 2 (9): 1621–1627.
- [10] 袁海根, 曾金芳, 杨杰, 等. 防热抗烧蚀复合材料研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006, 4 (1): 21–25.
- [11] TRAN HK, JOHNSON C, RASKY D, et al. Phenolic impregnated carbon ablators PICA as thermal protection system for discovery missions [R]. NASA-TM-110440. Washington: NASA, 1997.
- [12] VENKATAPATHY E, LAUB B, HARTMAN GJ, et al. Thermal protection system development, testing, and qualification for atmospheric probes and sample return missions: examples for Saturn, Titan and Stardust-type sample return [J]. *Advances in Space Research*, 2009, 44 (1): 138–150.
- [13] 关春龙, 李垚, 赫晓东. 可重复使用热防护系统防热结构及材料的研究现状[J]. 宇航材料工艺, 2003, 33 (6): 7–11.
- [14] 史丽萍, 赫晓东. 可重复使用航天器的热防护系统概述[J]. 航空制造技术, 2004, (7): 80–82.
- [15] BLOSSER ML. Development of metallic thermal protection systems for the reusable launch vehicle [J]. *AIP Conference Proceedings*, 1997, 387 (1): 1125–1144.
- [16] BLOSSER ML, MARTIN CJ, DAEYABEIGI K, et al. Reusable metallic thermal protection systems development [R]. Technical Report. Washington: NASA, 1998.
- [17] 李俊宁, 胡子君, 孙陈诚, 等. 高超声速飞行器隔热材料技术研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2011, 41 (6): 10–13.
- [18] 李广德, 张长瑞, 胡海峰, 等. 盖板式陶瓷热防护系统的传热性能优化[J]. 国防科技大学学报, 2014, 36 (5): 143–148.
- [19] 夏刚, 程文科, 秦子增. 充气式再入飞行器柔性热防护系统的发展状况[J]. 宇航材料工艺, 2003, 33 (6): 1–6.
- [20] 秦强, 成竹, 任青梅, 等. 温度对刚性陶瓷防热瓦隔热性能的影响[J]. 导弹与航天运载技术, 2010, (4): 58–61.

- [21] 曾昭焕. 航天飞机用刚性陶瓷瓦防热材料发展概况[J]. 宇航材料工艺, 1989, 19 (3): 12–21.
- [22] FROSCHE RA, LEISER DB, GOLDSTEIN HE, et al. Fibrous refractory composite insulation; 美国, US4148962 [P]. 1979–04–10.
- [23] DICHIARA RA. Method of making a permeable ceramic tile insulation; 美国, US6613255 [P]. 2003–09–02.
- [24] MUI D, CLANCY HM. Development of a protective ceramic coating for shuttle orbiter advanced flexible reusable surface insulation (AFRSI) [J]. Ceramics Engineering and Science Proceedings, 2008, 63 (12): 793–805.
- [25] SAWKO PM, GOLDSTEIN HE. Tailorable advanced blanket insulation (TABI) [R]. NASA–ARC–11697. Washington: NASA, 1987.
- [26] KOURTIDES DA, PITTS WC, GOLDSTEIN HE, et al. Composite flexible blanket insulation; 美国, US5038693 [P]. 1991–08–13.
- [27] 杨国威, 胡海峰, 张玉娣, 等. 柔性热防护系统的发展与应用[J]. 材料导报: 网络版, 2008, (1): 42–45.
- [28] 闫长海, 孟松鹤, 陈贵清, 等. 金属热防护系统隔热材料的发展与现状[J]. 导弹与航天运载技术, 2006, (4): 48–52.
- [29] LEISER DA, HSU MS, CHEN TS. Refractory oxidative-resistant ceramic carbon insulation; 美国, US6225248B1 [P]. 2001–05–01.
- [30] STEWART DA, LEISER DB. Toughened uni-piece, fibrous, reinforced, oxidation-resistant composite; 美国, US7314648B1 [P]. 2008–01–01.
- [31] PAUL A, BINNER J, VAIDHYANATHAN B, et al. UHTC composites for hypersonic applications [J]. American Ceramic Society Bulletin, 2012, 91 (1): 22–29.
- [32] 王真, 戴珍, 赵宁, 等. 气凝胶材料研究的新进展[J]. 高分子通报, 2013, (9): 50–55.
- [33] HOARD JL, HUGHES RE. Elemental boron and compounds of high boron content: structure, properties, and polymorphism [M] // MUETTERTIES EL. The Chemistry of Boron and Its Compounds. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1967: 120–170
- [34] SAMSONOV GV, KOVENSKEYA BA. The nature of the chemical bond in borides [M] // MATKOVICH VI, SAMSONOV GV, HAGENMULLER P, et al. Boron and Refractory Borides. Berlin: Springer, 1977: 19–30.
- [35] FAHRENHOLTZ WG, HILMAS GE, TALMY IG, et al. Refractory diborides of zirconium and hafnium [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90 (5): 1347–1364.
- [36] ZHANG X, WANG Z, SUN X, et al. Effect of graphite flake on the mechanical properties of hot pressed ZrB_2 -SiC ceramics [J]. Materials Letters, 2008, 62 (28): 4360–4362.
- [37] WANG Z, HONG C, ZHANG X, et al. Microstructure and thermal shock behavior of ZrB_2 -SiC-graphite composite [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 113 (1): 338–341.
- [38] WANG Z, WANG S, ZHANG X, et al. Effect of graphite flake on microstructure as well as mechanical properties and thermal shock resistance of ZrB_2 -SiC matrix ultrahigh temperature ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 484 (1): 390–394.
- [39] GUO SQ. Densification of ZrB_2 -based composites and their mechanical and physical properties: a review [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29 (6): 995–1011.
- [40] KINOSHITA M, KOSE S, HAMANO Y. Hot-pressing of zirconium diboride-molybdenum disilicide mixtures [J]. Journal of the Ceramic Association Japan, 1970, 78: 64–73.
- [41] GUO SQ, YANG JM, TANAKA H, et al. Effect of thermal exposure on strength of ZrB_2 -based composites with nano-sized SiC particles [J]. Composites Science and Technology, 2008, 68 (14): 3033–3040.
- [42] CHAMBERLAIN AL, FAHRENHOLTZ WG, HILMAS GE, et al. High-strength zirconium diboride-based ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87 (6): 1170–1172.
- [43] DOLE SL, PROCHAZKA S, DOREMUS RH. Microstructural coarsening during sintering of boron carbide [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1989, 72 (6): 958–966.
- [44] MONTEVERDE F, BELLOSI A. Effect of the addition of silicon nitride on sintering behaviour and microstructure of zirconium diboride [J]. Scripta Materialia, 2002, 46 (3): 223–228.

- [45] MONTEVERDE F, BELLOSI A. Beneficial effects of AlN as sintering aid on microstructure and mechanical properties of hot-pressed ZrB₂ [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2003, 5 (7): 508–512.
- [46] REZAIE A, FAHRENHOLTZ WG, HILMAS GE. Effect of hot pressing time and temperature on the microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42 (8): 2735–2744.
- [47] HAN JC, HU P, ZHANG XH, et al. Oxidation-resistant ZrB₂-SiC composites at 2200°C [J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68: 799–806.
- [48] MONTEVERDE F. Ultra-high temperature HfB₂-SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 428: 197–205.
- [49] LESPADE P, RICHEL N, GOURSAT P. Oxidation resistance of HfB₂-SiC composites for protection of carbon-based materials [J]. *Acta Astronautica*, 2007, 60: 10–11.
- [50] GUO SQ, KAGAWA Y, NISHIMURA T. Mechanical behavior of two-step hot-pressed ZrB₂-based composites with ZrSi₂ [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29 (4): 787–794.
- [51] MONTEVERDE F, BELLOSI A, GUICCIARDI S. Processing and properties of zirconium diboride-based composites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22 (3): 279–288.
- [52] KISLII PS, KUZENKOVA MA, ZAVENUKHA OV. Sintering process of zirconium diboride with tungsten [J]. *Physics of Sintering*, 1971, 3: 29–43.
- [53] KISLII PS, KUZENKOVA MA. Regularities of sintering of zirconium diboride-molybdenum alloys [J]. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1966, 5 (5): 360–365.
- [54] CECH B, OLIVERIUS P, SEIBAL J. Sintering of zirconium boride with activating additions [J]. *Powder Metallurgy*, 1965, 8 (15): 142–151.
- [55] SCITI D, SILVESTRONI L, MEDRI V, et al. Pressureless sintered in situ toughened ZrB₂-SiC plates ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31: 2145–2153.
- [56] AHMADI Z, NAYEBI B, ASL MS, et al. Fractographical characterization of hot-pressed and pressureless sintered AlN-doped ZrB₂-SiC composites [J]. *Materials Characterization*, 2015, 110: 77–85.
- [57] ZHANG SC, HILMAS GE, FAHRENHOLTZ WG. Pressureless densification of zirconium diboride with boron carbide additions [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89 (5): 1544–1550.
- [58] ZHANG SC, HILMAS GE, FAHRENHOLTZ WG. Oxidation of zirconium diboride with tungsten carbide additions [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94 (4): 1198–1205.
- [59] ZOU J, ZHANG GJ, SUN SK, et al. ZrO₂ removing reactions of groups IV-VI transition metal carbides in ZrB₂ based composites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31 (3): 421–427.
- [60] MALLIK M, ROY S, RAY KK, et al. Effect of SiC content, additives and process parameters on densification and structure-property relations of pressureless sintered ZrB₂-SiC composites [J]. *Ceramics International*, 2013, 39 (3) 2915–2932.
- [61] ZHU S, FAHRENHOLTZ WG, HILMAS GE, et al. Pressureless sintering of zirconium diboride using boron carbide and carbon additions [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90 (11): 3660–3663.
- [62] FAHRENHOLTZ WG, HILMAS GE, ZHANG SC, et al. Pressureless sintering of zirconium diboride: particle size and additive effects [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91 (5): 1398–1404.
- [63] SCITI D, GUICCIARDI S, BELLOSI A, et al. Properties of a pressureless-sintered ZrB₂-MoSi₂ ceramic composite [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89 (7): 2320–2322.
- [64] EINARSRUD MA, HAGEN E, PETERSEN G, et al. Pressureless sintering of titanium diboride with nickel, nickel boride, and iron additives [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80 (12): 3013–3020.
- [65] TOKITA M. Trends in advanced SPS spark plasma sintering system and technology [J]. *Journal of the Research Association of Powder Technology Japan*, 1993, 30 (11): 790–804.
- [66] SHEN Z, JOHNSON M, ZHAO Z, et al. Spark plasma sintering of alumina [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85 (8): 1921–1927.
- [67] GUO SQ, NISHIMURA T, KAGAWA Y, et al. Spark plasma sintering of zirconium diborides [J]. *Journal*

- of the American Ceramic Society, 2008, 91 (9): 2848–2855.
- [68] PASTOR H. Metallic borides: preparation of solid bodies-sintering methods and properties of solid bodies [M] // MATKOVICH VI. Boron and Refractory Borides. Berlin: Springer, 1977: 457–493.
- [69] MELENDEZ-MARTINEZ JJ, DOMINGUEZ-RODRIGURZ A, MONTEVERDE F, et al. Characterisation and high temperature mechanical properties of zirconium boride-based materials [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22 (14): 2543–2549.
- [70] MUNIR Z. The effect of external fields on mass-transport and defect-related phenomena [J]. Journal of Materials Synthesis and Processing, 1993, 1 (1): 3–16.
- [71] NYGREN M, SHEN Z. On the preparation of bio-, nano-and structural ceramics and composites by spark plasma sintering [J]. Solid State Science, 2003, 5 (1): 125–131.
- [72] MIZUGUCHI T, GUO S, KAGAWA Y. Transmission electron microscopy characterization of spark plasma sintered ZrB_2 ceramic [J]. Ceramics International, 2010, 36: 943–946.
- [73] BELLOSI A, MONTEVERDE F, SCITI D. Fast densification of ultra-high-temperature ceramics by spark plasma sintering [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2006, 3 (1): 32–40.
- [74] BALBO A, SCITI D. Spark plasma sintering and hot pressing of ZrB_2 - $MoSi_2$ ultra-high-temperature ceramics [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 475: 108–112.
- [75] CHAMBERLAIN AL, FAHRENHOLTZ WG, HILMAS GE. Low-temperature densification of zirconium diboride ceramics by reactive hot pressing [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89 (12): 3638–3645.
- [76] CHIANG YM, HAGGERTY JS, MESSNER RP, et al. Reaction-based processing methods for ceramic-matrix composites [J]. American Ceramic Society Bulletin, 1989, 68 (2): 420–428.
- [77] QU Q, HAN J, HAN W, et al. In situ synthesis mechanism and characterization of ZrB_2 - ZrC - SiC ultra high-temperature ceramics [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 110 (2): 216–221.
- [78] ZHANG X, QU Q, HAN J, et al. Microstructural features and mechanical properties of ZrB_2 - SiC - ZrC composites fabricated by hot pressing and reactive hot pressing [J]. Scripta Materialia, 2008, 59 (7): 753–756.
- [79] HASSELMAN DPH. Micromechanical thermal stresses and thermal stress resistance of porous brittle ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1969, 52 (4): 215–216.
- [80] HASSELMAN DPH. Griffith criterion and thermal shock resistance of single-phase versus multiphase brittle ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1969, 52 (5): 288–289.
- [81] 张幸红, 胡平, 韩杰才, 等. 超高温陶瓷复合材料的研究进展[J]. 科学通报, 2015, 60 (3) 257–266.
- [82] ZHANG XH, XU L, HAN WB, et al. Microstructure and properties of silicon carbide whisker reinforced zirconium diboride ultra-high temperature ceramics [J]. Solid State Sciences, 2009, 11 (1): 156–161.
- [83] LI WJ, ZHANG Y, ZHANG XH, et al. Thermal shock behavior of ZrB_2 - SiC ultra-high temperature ceramics with addition of zirconia [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 478: 386–391.
- [84] YANG FY, ZHANG XH, HAN JC, et al. Mechanical properties of short carbon fiber reinforced ZrB_2 - SiC matrix composites [J]. Materials Letters, 2008, 62: 2925–2927.
- [85] WEI CC, ZHANG XH, HAN WB, et al. Effect of molding process on properties of laminated ZrB_2 - SiC - C -g ultra-high temperature ceramics [J]. Key Engineering Materials, 2014, 602–603: 443–446.
- [86] YANG F, ZHANG X, HAN J, et al. Characterization of hot-pressed short carbon fiber reinforced ZrB_2 - SiC ultra-high temperature ceramic composites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 472 (1): 395–399.
- [87] 杨飞宇, 杜善义, 孟松鹤. 碳短纤维- ZrB_2 陶瓷基复合材料的制备与性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36 (S1): 700–703.
- [88] SHA JJ, LI J, WANG SH, et al. Toughening effect of short carbon fibers in the ZrB_2 - $ZrSi_2$ ceramic composites [J]. Materials & Design, 2015, 75: 160–165.
- [89] HU P, GUI K, HONG W, et al. Preparation of ZrB_2 - SiC ceramics by single-step and optimized two-step hot pressing using nanosized ZrB_2 powders [J]. Materials Letters, 2017, 200: 14–17.
- [90] HU P, GUI K, HONG W, et al. High-performance ZrB_2 - SiC - C_f composite prepared by low-temperature

- hot pressing using nanosized ZrB_2 powder [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37 (6): 2317–2324.
- [91] ZIMMERMANN JW, HILMAS GE, FAHRENHOLTZ WG. Thermal shock resistance of ZrB_2 and ZrB_2 -30% SiC [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 112 (1): 140–145.
- [92] 张幸红, 胡平, 韩杰才, 等. 超高温陶瓷复合材料抗热冲击性能及抗氧化性能研究[J]. *中国材料进展*, 2011, 30: 27–31.
- [93] GUI K, HU P, HONG W, et al. Microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of ZrB_2 -SiC- C_f composite with inhibited degradation of carbon fibers [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 706: 16–23.
- [94] ZOU J, ZHANG GJ, HU CF, et al. Strong ZrB_2 -SiC-WC ceramics at 1600°C [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95 (3): 874–878.
- [95] SILVESTRONI L, KLEEBE HJ, FAHRENHOLTZ WG, et al. Super-strong materials for temperatures exceeding 2000°C [J]. *Scientific reports*, 2017, 7: 40730.
- [96] HU P, WANG Z. Flexural strength and fracture behavior of ZrB_2 -SiC ultra-high temperature ceramic composites at 1800°C [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30 (4): 1021–1026.
- [97] ZHANG XH, HU P, HAN JC. Structure evolution of ZrB_2 -SiC during the oxidation in air [J]. *Journal of Materials Research*, 2008, 23 (7): 1961–1972.
- [98] HAN WB, HU P, ZHANG XH, et al. High-temperature oxidation at 1900°C of ZrB_2 - x SiC ultra-high temperature ceramic composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(10): 3328–3334.
- [99] HU P, ZHANG XH, HAN JC, et al. Effect of various additives on the oxidation behavior of ZrB_2 -based ultra-high-temperature ceramics at 1800°C [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93 (2): 345–349.
- [100] DEHDASHTI MK, FAHRENHOLTZ WG, HILMAS GE. Effects of temperature and the incorporation of W on the oxidation of ZrB_2 ceramics [J]. *Corrosion Science*, 2014, 80 (3): 221–228.
- [101] HU P, GUI K, YANG Y, et al. Effect of SiC content on the ablation and oxidation behavior of ZrB_2 -based ultra high temperature ceramic composites [J]. *Materials*, 2013, 6 (5): 1730–1744.
- [102] MARSCHALL J, PEJAKOVIC D, FAHRENHOLTZ WG, et al. Temperature jump phenomenon during plasmatron testing of ZrB_2 -SiC ultrahigh-temperature ceramics [J]. *Journal of Thermophysics & Heat Transfer*, 2012, 26 (4): 559–572.
- [103] GAJIWALA HM, VAIDYA UK, SODAH SA, et al. Hybridized resin matrix approach applied for development of carbon/carbon composites [J]. *Carbon*, 1998, 36: 903–912.
- [104] JIAN K, CHEN ZH, MA QS, et al. Effects of pyrolysis processes on the microstructures and mechanical properties of C_f /SiC composites using polycarbosilane [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 390: 154–158.
- [105] CHRISTIN F. Design, fabrication and application of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC and SiC/SiC composites [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 4: 903–912.
- [106] BEHRENS B, MÜLLER M. Technologies for thermal protection systems applied on re-usable launcher [J]. *Acta Astronautica*, 2004, 55: 529–536.
- [107] LI QG, DONG SM, WANG Z, 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: 5937–5941.
- [108] SHEEHAN JE, BUESKING KW, SULLIVAN BJ. Carbon-carbon composites [J]. *Annual Review of Materials Science*, 1994, 24: 19–44.
- [109] WESTWOOD ME, WEBSTER JD, DAY RJ, et al. Oxidation protection for carbon fibre composites [J]. *Journal of Materials Science*, 1996, 31: 1389–1397.
- [110] CHAMBERLAIN A, FAHRENHOLTZ W, HILMAS G, et al. Oxidation of ZrB_2 -SiC ceramic under atmospheric and reentry conditions [J]. *Refractory Applied Transactions*, 2005, 1: 1–8.
- [111] SAYIR A. Carbon fiber reinforced hafnium carbide composite [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39 (19): 5595–6003.
- [112] XIONG X, WANG YL, CHEN ZK, et al. Mechanical properties and fracture behaviors of C/C composites

- with PyC/TaC/PyC, PyC/SiC/TaC/PyC multi-interlayers [J]. *Solid State Science*, 2009, 11: 1386–1392.
- [113] CHEN ZK, XIONG X. Microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of carbon fiber reinforced PyC/C-TaC/PyC layered-structure ceramic matrix composites prepared by chemical vapor infiltration [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, 141 (2–3): 613–619.
- [114] LONG Y, JAVED A, ZHAO Y, et al. Fiber/matrix interfacial shear strength of C/C composites with PyC-TaC-PyC and PyC-SiC-TaC-PyC multi-interlayers [J]. *Ceramics International*, 2013, 39: 6489–6496.
- [115] XIE CM, CHEN MW, WEI X, et al. Synthesis and microstructure of zirconium diboride formed from polymeric precursor pyrolysis [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95: 866–869.
- [116] XIE J, LI K, LI H, et al. Ablation behavior and mechanism of C/C-ZrC-SiC composites under an oxyacetylene torch at 3000°C [J]. *Ceramics International*, 2013, 39: 4171–4178.
- [117] YAN CL, LIU RJ, CAO YB, et al. Fabrication and properties of PIP 3D C_f/ZrC-SiC composites [J]. *Materials Science Engineering A*, 2014, 591: 105–110.
- [118] JIANG JM, WANG S, LI W, et al. Preparation of 3D C_f/ZrC-SiC composites by joint processes of PIP and RMI [J]. *Materials Science Engineering A*, 2014, 607: 334–340.
- [119] HU CL, PANG SY, TANG SF, et al. Ablation and mechanical behavior of a sandwich-structured composite with an inner layer of C_f/SiC between two outer layers of C_f/SiC-ZrB₂-ZrC [J]. *Corrosion Science*, 2014, 80: 154–163.
- [120] XUE L, SU ZA, YANG X, et al. Microstructure and ablation behavior of C/C-HfC composites prepared by precursor infiltration and pyrolysis [J]. *Corrosion Science*, 2015, 94: 165–170.
- [121] FENG T, LI HJ, FU QG, et al. Microstructure and oxidation of multi-layer MoSi₂-CrSi₂-Si coatings for SiC coated carbon/carbon composites [J]. *Corrosion Science*, 2010, 52: 3011–3017.
- [122] ZOU L, WALI N, YANG JM, et al. Microstructural development of a C_f/ZrC composite manufactured by reactive melt infiltration [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30: 1527–1535.
- [123] LI ZQ, LI HJ, ZHANG SY, et al. Effect of reaction melt infiltration temperature on the ablation properties of 2D C/C-SiC-ZrC composites [J]. *Corrosion Science*, 2012, 58: 12–19.
- [124] WANG YG, ZHU XJ, ZHANG LT, et al. C/C-SiC-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with Si_{0.87}Zr_{0.13} alloy [J]. *Ceramics International*, 2012, 38: 4337–4343.
- [125] PI HL, FAN SW, WANG YG. C/SiC-ZrB₂-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with ZrSi₂ alloy [J]. *Ceramics International*, 2012, 38: 6541–6548.
- [126] YANG X, SU ZA, Huang QZ, et al. Microstructure and mechanical properties of C/C-ZrC-SiC composites fabricated by reactive melt infiltration with Zr, Si mixed powders [J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2013, 29: 702–710.
- [127] WANG D, WANG YJ, RAO JC, et al. Influence of reactive melt infiltration parameters on microstructure and properties of low temperature derived C_f/ZrC composites [J]. *Materials Science Engineering A*, 2013, 568: 25–32.
- [128] CHEN SA, ZHANG CR, ZHANG YD, et al. Preparation and properties of carbon fiber reinforced ZrC-ZrB₂ based composites via reactive melt infiltration [J]. *Composites B*, 2014, 60: 222–226.
- [129] ZHU YL, WANG S, CHEN HM, et al. Effects of copper on microstructure and mechanical properties of C_f/ZrC composites fabricated by low-temperature liquid metal infiltration [J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 2793–2798.
- [130] WANG S, ZHU YL, CHEN HM, et al. Effect of Cu on the ablation properties of C_f/ZrC composites fabricated by infiltrating C_f/C preforms with Zr-Cu alloys [J]. *Ceramics International*, 2015, 41: 5976–5983.
- [131] ZHU YL, WANG S, CHEN HM, et al. Fabrication of C_f/ZrC composites by infiltrating C_f/C preforms with Zr-Cu alloys [J]. *Materials Letters*, 2013, 108: 204–207.
- [132] TONG YG, BAI SX, YE YC et al. Reactive melt infiltration of a ZrB₂ modified C/ZrC composite by a eutectic Zr-B alloy [J]. *Materials Letters*, 2015, 138: 208–211.
- [133] LEVINE SR, OPILA EJ, ROBINSON RC, et al. Characterization of an ultra-high temperature ceramic

- composite [R]. NASA-TM-2004-213085. Washington: NASA, 2004.
- [134] TANG S, DENG J, LIU W, et al. Mechanical and ablation properties of 2D-carbon/carbon composites pre-infiltrated with a SiC filler [J]. *Carbon*, 2006, 44: 2877-2882.
- [135] TANG SF, DENG JY, WANG SJ, et al. Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 465: 1-7.
- [136] HU H, WANG Q, CHEN Z, et al. Preparation and characterization of C/SiC-ZrB₂ composites by precursor infiltration and pyrolysis process [J]. *Ceramics International*, 2010, 36: 1011-1016.
- [137] PAUL A, VENUGOPAL S, BINNER JGP, et al. UHTC-carbon fibre composites: preparation, oxyacetylene torch testing and characterization [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33: 423-432.
- [138] CHEN SA, HU HF, ZHANG YD, et al. Effects of TaC amount on the properties of 2D C/SiC-TaC composites prepared via precursor infiltration and pyrolysis [J]. *Materials and Design*, 2013, 51: 19-24.
- [139] XIANG YANG, LI W, WANG S, et al. The effect of zirconium carbide on ablation of SiC-Coated carbon/silicon carbide composites under an oxy-acetylene flame [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2014, 11: 558-567.
- [140] LI SP, LI KZ, LI HJ, et al. Effect of HfC on the ablative and mechanical properties of C/C composites [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 517: 61-67.
- [141] LI C, LI K, LI H, et al. Mechanical and thermophysical properties of carbon/carbon composites with hafnium carbide [J]. *Ceramics International*, 2013, 39: 6769-6776.
- [142] LI CY, LI KZ, LI HJ, et al. Ablation resistance and thermal conductivity of carbon/carbon composites containing hafnium carbide [J]. *Corrosion Science*, 2013, 75: 169-175.
- [143] LI Q, DONG S, WANG Z, et al. Fabrication of a ZrC-SiC matrix for ceramic matrix composites via in-situ reaction and its application [J]. *Ceramics International*, 2013, 39: 877-881.
- [144] LI QG, DONG SM, WANG Z, et al. Fabrication and properties of 3-D C_f/ZrC-SiC composites via in-situ reaction [J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 2483-2488.
- [145] SHEN XT, LIU L, LI W, et al. Ablation behaviour of C/C-ZrC composites in a solid rocket motor environment [J]. *Ceramics International*, 2015, 41: 11793-11803.
- [146] LI C, LI K, OUYANG H, et al. Effect of ZrO₂ morphology on the ablation resistance of carbon/carbon composites containing ZrC prepared by the carbothermal reduction reaction [J]. *Corrosion Science*, 2016, 102: 405-412.
- [147] KIM C, GRUMMON DS. Processing and interface characteristics of graphite fiber reinforced tantalum carbide matrix composites [J]. *Scripta Materialia*, 1991, 24: 2351-2356.
- [148] PATTERSON MCL, HE S, FEHRENBACHER LL, et al. Advanced HfC-TaC oxidation resistant composite rocket thruster [J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2007, 11: 367-379.
- [149] GUO S, NAITO K, KAGAWA Y. Mechanical and physical behaviors of short pitch-based carbon fiber-reinforced HfB₂-SiC matrix composites [J]. *Ceramics International*, 2013, 39: 1567-1574.
- [150] XIAO K, GUO Q, LIU Z, et al. Influence of fiber coating thickness on microstructure and mechanical properties of carbon fiber-reinforced zirconium diboride based composites [J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 1539-1544.
- [151] TANG SF, DENG JY, WANG SJ, et al. Fabrication and characterization of an ultra-high-temperature carbon fiber-reinforced ZrB₂-SiC matrix composite [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90: 3320-3322.
- [152] TANG SF, DENG JY, WANG SJ, et al. Comparison of thermal and ablation behaviors of C/SiC composites and C/ZrB₂-SiC composites [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51: 54-61.
- [153] HUANG D, ZHANG M, HUANG Q, et al. Ablation mechanism of C/C-ZrB₂-ZrC-SiC composite fabricated by polymer infiltration and pyrolysis with preform of C_f/ZrB₂ [J]. *Corrosion Science*, 2015, 98: 551-559.
- [154] YANG X, HUANG QZ, SU ZA, et al. Ablative property and mechanism of C/C-ZrB₂-ZrC-SiC composites reinforced by SiC networks under plasma flame [J]. *Corrosion Science*, 2016, 107: 9-20.

- [155] CHEN X, DONG SM, KAN YM, et al. 3D C_f/SiC-ZrC-ZrB₂ composites fabricated via sol-gel process combined with reactive melt infiltration [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36: 3607–3613.
- [156] WANG YQ, ZHOU BL, WANG ZM. Oxidation properties of carbon fibers by coatings [J]. Carbon, 1995, 33: 427–433.
- [157] STUECKER JN, HIRSCHFELD DA, MARTIN DS. Oxidation protection of carbon-carbon composites by sol-gel ceramic coatings [J]. Journal of Materials Science, 1999, 34: 5443–5447.
- [158] WEN ZL, XIAO P, LI Z, et al. Microstructure and oxidation behavior of sol-gel mullite coating on SiC-coated carbon/carbon composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35: 3789–3796.
- [159] BIANCHI D, NASUTI F, MARTELLI E. Coupled analysis of flow and surface ablation in carbon-carbon rocket nozzles [J]. Spacecraft Rockets, 2009, 46: 492–500.
- [160] BIANCHI D, NASUTI F, ONOFRI M, et al. Thermochemical erosion analysis for chraphite/carbon-carbon rocket nozzles [J]. Journal of Propulsion and Power, 2011, 27: 197–205.
- [161] THAKRE P, YANG V. Chemical erosion of carbon-carbon/graphite nozzles in solid-propellant rocket motors [J]. Journal of Propulsion and Power, 2008, 24: 822–833.
- [162] DESMAISON-BRUT M, ALEXANDRE N, DESMAISON J. Comparison of the oxidation behavior of two dense hot isostatically pressed tantalum carbide (TaC and Ta₂C) materials [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1997, 17: 1325–1334.
- [163] AHLEN N, JOHNSON M, NYGREN M. Oxidation behavior of Ta_xTi_{1-x}C and Ta_xTi_{1-x}C_yN_{1-y} whiskers [J]. Thermochemica Acta, 1999, 336: 111–120.
- [164] OPEKA MM, TALMY IG, WUCHINA EJ, et al. Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19: 2405–2414.
- [165] 汤素芳. C/C 和 C/C-UHTC 复合材料烧蚀机理研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所博士学位论文, 2006.
- [166] REZAIE A, FAHRENHOLTZ WG, HILMAS GE. Evolution of structure during the oxidation of zirconium diboride-silicon carbide in air up to 1500°C [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27: 2495–2501.
- [167] ZIMMERMANN JW, HILMAS GE, FAHRENHOLTZ WG, et al. Fabrication and properties of reactively hot pressed ZrB₂-SiC ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27: 2729–2736.
- [168] FERRO D, RAU JV, ROSSI ALBERTINI V, et al. Pulsed laser deposited hard TiC, ZrC, HfC and TaC films on titanium: hardness and an energy-dispersive X-ray diffraction study [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202: 1455–1461.
- [169] ZIMMERMANN JW, HILMAS GE, FAHRENHOLTZ WG, et al. Thermophysical properties of ZrB₂ and ZrB₂-SiC ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91: 1405–1411.
- [170] HU P, WANG GL, WANG Z. Oxidation mechanism and resistance of ZrB₂-SiC composites [J]. Corrosion Science, 2009, 51: 2724–2732.
- [171] HACKETT K, VERHOEF S, CUTLER RA, et al. Phase constitution and mechanical properties of carbides in the Ta-C system [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92: 2404–2407.
- [172] KATOH Y, VASUDEVAMURTHY G, NOZAWA T, et al. Properties of zirconium carbide for nuclear fuel applications [J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 441: 718–742.
- [173] SHEN XT, LI KZ, LI HJ, et al. The effect of zirconium carbide on ablation of carbon/carbon composites under an oxyacetylene flame [J]. Corrosion Science, 2011, 53: 105–112.
- [174] CHEN ZK, XIONG X, HUANG BY, et al. Ablation behaviors of C/C composites with pyrocarbon (PyC)-TaC-PyC multi-interlayers in oxyacetylene flame [J]. Acta Material Composites Sinica, 2009, 26: 155–161.
- [175] http://www.ultramet.com/propulsionsystem_components_liquid_rocket.html.
- [176] BARTULI C, VALENTE T, TULUI M. Plasma spray deposition and high temperature characterization of ZrB₂-SiC protective coatings [J]. Surface and Coating Technology, 2002, 155: 260–273.
- [177] BALL RGJ, MIGNANELLI MA, BARRY TI, et al. The calculation of phase equilibria of oxide

- core-concrete systems [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1993, 201: 238–249.
- [178] MONTEVERDE F, SAVINO R. Stability of ultra-high-temperature ZrB_2 -SiC ceramics under simulated atmospheric re-entry conditions [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27: 4797–4805.
- [179] PIZON D, CHARPENTIER L, LUCAS R, et al. Oxidation behavior of spark plasma sintered ZrC-SiC composites obtained from the polymer-derived ceramics route [J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 5025–5031.
- [180] 武海棠, 魏玺, 于守泉, 等. 整体抗氧化 C/C-ZrC-SiC 复合材料的超高温烧蚀性能研究[J]. *无机材料学报*, 2011, 26: 852–856.
- [181] ZHAO L, JIA D, DUAN X, et al. Oxidation of ZrC-30vol% SiC composite in air from low to ultrahigh temperature [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32: 947–954.
- [182] CAO XY, YIN XW, FAN XM, et al. High-temperature flexural properties of SiBC modified C/SiC composites [J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 6185–6190.
- [183] XIE CB, XU YD, WANG Y, et al. Preparing of 3D C/SiC-TaC composites using slurry and CVI method and research on anti-ablation property [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2009, 30 (7): 16–22.
- [184] CHEN SA, HU H, ZHANG Y, et al. Effects of high-temperature annealing on the microstructure and properties of C/SiC-ZrB₂ composites [J]. *Materials and Design*, 2014, 53: 791–796.
- [185] HU C, PANG S, TANG S, et al. An integrated composite with a porous C_f/C-ZrB₂-SiC core between two compact outer layers of C_f/C-ZrB₂-SiC and C_f/C-SiC [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35: 1113–1117.
- [186] PAUL AC, PAUL FH. The shuttle tile story [J]. *Astronautic and Aeronautics*, 1981, 8: 24–36.
- [187] 王康太, 冯坚, 姜勇刚, 等. 陶瓷纤维刚性隔热瓦研究进展[J]. *材料导报*, 2011, 12 (25): 35–39.
- [188] 裴雨辰, 李文静, 张凡, 等. 刚性陶瓷隔热瓦研究状况及启示[J]. *飞航导弹*, 2012, (3): 93–96.
- [189] FLETCHER JC, GOLDSTEIN HE, SMITH HC, et al. Silica reusable surface insulation; 美国, US395083 B2 [P]. 1976–04–20.
- [190] 郭琳琳, 陶鑫, 郭安然, 等. 刚性陶瓷隔热瓦涂层的发展及其表面性质[J]. *材料导报*, 2016, 30: 119–126.
- [191] STEWART DA, LEISER DB, SMITH M. Thermal response of integral multicomponent composite thermal protection systems [R]. AIAA-85-1056. USA, Williamsburg: AIAA 20th Thermophysics Conference, 1985.
- [192] HENG V, HINKLE KA, SANTOS MA. Rigid insulation and method of producing same; 美国, US6716782 [P]. 2004–04–06.
- [193] BANAS RP, CREEDON JF, CUNNINGTON JR. Thermophysical and mechanical properties of the HTP family of rigid ceramic insulation materials [R]. AIAA-85-1055. USA, Williamsburg: AIAA 20th Thermophysics Conference, 1985.
- [194] STEWART D, LEISER D. Lightweight thermal protections system for atmospheric entry [R]. NASA ARC-15201-1. Washington: NASA, 2007.
- [195] 王重海, 刘瑞祥, 周长灵. 非烧蚀热防护材料研究现状及发展趋势[J]. *现代技术陶瓷*, 2014, (2): 3–8.
- [196] 方明虎, 王统筹, 范春阳, 等. 陶瓷防热材料及其制备技术; 中国, CN1086800 [P]. 1994–03–02.
- [197] 赵小波, 魏美玲, 刘瑞祥, 等. 石英纤维复合隔热材料及其制备方法; 中国, CN10165957A [P]. 2010–03–03.
- [198] 赵杰, 董志军, 袁观明, 等. 轻质陶瓷隔热材料的制备及其性能表征[J]. *武汉科技大学学报*, 2009, (2): 205–208.
- [199] 孙晶晶, 胡子君, 陈海坤, 等. 超高温刚性隔热材料的制备及性能[J]. *宇航材料工艺*, 2012, (4): 93–96.
- [200] 王衍飞, 张长瑞, 冯坚, 等. SiO₂ 气凝胶/短切石英纤维多孔骨架复合材料的制备与性能[J]. *硅酸盐学报*, 2009, (2): 234–237.
- [201] DEMETRIUS AK, DAVID ML. Composite flexible blanket insulation; 美国, US394591 B1 [P], 1994–07–06.
- [202] BIANCA MT, MEYER RR, PAUL MS. In-flight load testing of advanced shuttle thermal protection

- systems [R]. NASA-TM-86024. Washington: NASA, 1983.
- [203] LEGER LJ. Thermal insulation attaching means; 美国, US 4124732 [P]. 1978-11-07.
- [204] 李明伟, 曾岗, 赵轶杰, 等. 一种多层隔热材料的制备方法; 中国, CN101725795A [P]. 2010-12-13.
- [205] 陈照峰, 李承东. 一种空心微珠为基核的玻璃纤维复合隔热毡及其制备方法; 中国, CN105020540A [P]. 2015-09-16.
- [206] 张凡, 宋寒, 刘斌, 等. 一种高性能多层薄毡复合隔热材料及其制备方法; 中国, CN103449777A [P]. 2013-08-26.
- [207] 唐波, 吴新锋, 彭熙瑜. 一种抗氧化碳纤维隔热毡的制备方法; 中国, 105951301A [P]. 2016-09-09.
- [208] 张世超, 陈玉峰, 张峰, 等. 一种硬质隔热毡及其制备方法; 中国, CN104633395A [P]. 2015-09-17.
- [209] 王振国, 梁剑寒, 丁猛, 等. 高超声速飞行器动力系统研究进展[J]. 力学进展, 2009, 39 (6): 716-739.
- [210] 刘小勇. 超燃冲压发动机技术[J]. 飞航导弹, 2003, (2): 38-42.
- [211] 郑日恒. 冲压发动机技术的发展方向与评价[J]. 飞航导弹, 2004, (1): 44-48.
- [212] 唐鑫, 严聪. 新概念冲压发动机研究综述[J]. 飞航导弹, 2012, (6): 84-90.
- [213] 曾慧, 白菡尘, 朱涛. X-51超燃冲压发动机及飞行验证计划[J]. 导弹与航天运载技术, 2010, 1: 57-61.
- [214] 郭朝邦, 李文杰. 高超声速飞行器结构材料与热防护系统[J]. 飞航导弹, 2010, (4): 88-94.
- [215] 马秀峰, 李志永, 郑日恒. 冲压发动机用梯度隔热层隔热性能研究[J]. 推进技术, 2015, 36 (3): 429-435.
- [216] 江经善. 多层隔热材料及其在航天器上的应用[J]. 宇航材料工艺, 2000, (4): 17-25.
- [217] 李懋强. 热学陶瓷——性能、测试、工艺[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2013.
- [218] 陈玉峰, 王广海, 郑日恒, 等. 一种超高温隔热材料及其制备方法; 中国, ZL201310664651.6 [P]. 2015-10-28.
- [219] 徐培珮, 徐建峰, 关克田. ZrO₂纤维隔热板的制备[J]. 耐火材料, 2015, 49 (3): 175-177.
- [220] 陈玉峰, 张世超, 郑日恒, 等. 带有辐射屏蔽层的纳米氧化硅隔热材料及其制备方法; 中国, ZL201310718862.3 [P]. 2016-03-23.
- [221] 石兴. 泡沫料浆压滤成型制备纳米孔氧化硅隔热材料[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院博士学位论文, 2012.
- [222] 张世超. 低导热纳米氧化硅隔热材料的制备及性能研究[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院硕士学位论文, 2014.
- [223] 陈玉峰, 石兴, 张世超, 等. 一种纳米氧化硅隔热保温材料及其常温干燥湿法工艺制备方法; 中国, ZL201310718533.9 [P]. 2016-06-22.
- [224] 石兴, 李懋强, 李世新. 耐高温、低导热、柔性陶瓷复合纸及其制造方法; 中国, ZL200610089310.0 [P]. 2008-04-30.
- [225] 吴蔚. 短效隔热用相变材料的封装及性能研究[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院硕士学位论文, 2012.
- [226] 王广海, 陈玉峰, 孙浩然, 等. 一种中温吸热型隔热材料及其制备方法; 中国, ZL201510020673.8 [P]. 2016-09-28.
- [227] 方凯. 氧化铝基可膨胀隔热材料制备及性能研究[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院硕士学位论文, 2016.
- [228] BOITIER G, VICENS J, CHERMANT JL. Under-standing the creep behavior of a 2.5D C_f-SiC composite: morphology and microstructure of the as-received material [J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 279 (1-2): 73-80.
- [229] DALMAZ A, DUCRETD P, GUERJOURA RE, et al. Elastic moduli of a 2.5D Cf/SiC composite: experimental and theoretical estimates [J]. Composites Science and Technology, 2000, 60 (6): 913-925.
- [230] 闫联生, 李贺军. 超高温抗氧化复合材料研究进展[J]. 材料导报, 2004, 18 (12): 41-58.
- [231] JACOBSON NS, CURRY DM. Oxidation microstructure studies of reinforced carbon/carbon [J]. Carbon, 2006, 44 (7): 1142-1150.
- [232] 袁海根, 曾金芳. 隔热抗烧蚀复合材料研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006, 4 (1): 21-30.
- [233] 张勇, 何新波, 曲选辉, 等. 超高温材料的研究进展及应用[J]. 材料导报, 2007, 21 (12): 60-64.
- [234] 李成功, 傅恒志, 于翹, 等. 航空航天材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.

- [235] YE Y, ZHANG H, TONG Y, et al. HfC-based coating prepared by reactive melt infiltration on C/C composite substrate [J]. *Ceramics International*, 2013, 39: 5477–5483.
- [236] 殷小伟. 3DC/SiC 复合材料的环境氧化行为[D]. 西安: 西北工业大学博士学位论文, 2001.
- [237] WU S, CHENG L, ZHANG L, et al. Oxidation behavior of 2D C/SiC with a multi-layer CVD SiC coating [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200 (14): 4489–4492.
- [238] 聂景江, 徐永东, 张立同, 等. 三维针刺 C/SiC 在等离子焰中的烧蚀行为[J]. *宇航材料工艺*, 2009, (1): 53–57.
- [239] 邓代英, 陈思员, 俞继军, 等. C/SiC 材料主动氧化烧蚀计算研究[J]. *空气动力学学报*, 2011, 29 (4): 496–500.
- [240] 欧东斌, 陈连忠, 董永晖, 等. 大尺寸结构部件电弧风洞烧蚀试验技术[J]. *空气动力学学报*, 2015, (5): 661–666.
- [241] 鲁芹, 胡龙飞, 罗晓光, 等. 高超声速飞行器陶瓷复合材料与热结构技术研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41 (2): 251–260.
- [242] KOMINE A, KOBAYASHI AS. Interfacial fracture of space shuttle thermal protection system [J]. *Experimental Mechanics*, 1982, 22 (12): 454–461.
- [243] 王衍飞. 气凝胶复合陶瓷纤维刚性隔热瓦的制备及性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学硕士学位论文, 2008.
- [244] 李其连, 崔向中. 航空表面涂层技术的应用与发展[J]. *航空制造技术*, 2016, (14): 32–46.
- [245] 李伶, 张文苑, 隋学叶. 陶瓷隔热瓦耐高温高辐射率涂层的制备及表征[J]. *现代技术陶瓷*, 2016, 37 (2): 131–137.
- [246] YU HJ, XU GY, SHEN XM, et al. Effects of size, shape and floatage of Cu particles on the low infrared emissivity coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 66 (2): 161–166.
- [247] GUNJAKAR JL, MORE AM, GURAV KV, et al. Chemical synthesis of spinel nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanosheets [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254 (18): 5844–5848.
- [248] SHEEHAN JE, STRIFE JR. Ceramic coatings for carbon-carbon composites [J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1988, 67 (2): 369–374.
- [249] SAVAGE G. Carbon-carbon composites [M]. London: Chapman and Hall, 1993.
- [250] 郑晓慧. C_f/SiC 复合材料用玻璃陶瓷系抗氧化涂层的设计、制备与性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学博士学位论文, 2009.
- [251] 栾兴涛. 等离子喷涂制备 ZrB₂/SiC/SiO₂ 涂层抗氧化烧蚀性能的研究[D]. 北京: 北京理工大学硕士学位论文, 2016.
- [252] APARICIO M, DURAN A. Yttrium silicate coatings for oxidation protection of carbon-silicon carbide composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83 (6): 1351–1355.
- [253] YAO XY, LI HJ, ZHANG YL, et al. A SiC/ZrB₂-SiC/SiC oxidation resistance multilayer coating for carbon/carbon composites [J]. *Corrosion Science*, 2012, 57: 149–153.
- [254] 郝菲. ZrB₂-SiC 梯度涂层组织结构及成分特征的研究[D]. 北京: 北京理工大学硕士学位论文, 2015.
- [255] HUANG JF, ZENG XR, LI HJ, et al. SiC/yttrium silicate multi-layer coating for oxidation protection of carbon/carbon composites [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39 (24): 7383–7385.
- [256] REN XR, LI HJ, CHU YH, et al. ZrB₂-SiC gradient oxidation protective coating for carbon/carbon composites [J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 7171–7176.
- [257] TKACHENKO LA, SHAULOV AY, BERLIN AA. High-temperature protective coatings for carbon fibers [J]. *Inorganic Materials*, 2012, 48 (3): 213–221.
- [258] SMEACETTO F, FERRARIS M, SALVO M. Multilayer coating with self-sealing properties for carbon-carbon composites [J]. *Carbon*, 2003, 41 (11): 2105–2111.
- [259] FERRARIS M, MONTORSI M, SALVO M. Glass coating for SiC_f/SiC composites for high-temperature application [J]. *Acta Materialia*, 2000, 48 (18–19): 4721–4724.
- [260] BUCHANAN FJ, LITTLE JA. Glass sealants for carbon-carbon composites [J]. *Journal of Material Science*, 1993, 28: 2324–2330.
- [261] 杨尊社, 卢刚认, 刘航. 航空刹车用炭/炭复合材料的抗氧化研究[J]. *新型炭材料*, 1999, 14 (9): 53–56.

- [262]付前刚. 炭/炭复合材料抗氧化复合涂层的研究[D]. 西安: 西北工业大学博士学位论文, 2004.
- [263]郭全贵, 宋进仁, 刘朗, 等. B_4C-SiC/C 复合材料高温自愈合抗氧化性能研究: I, 复合材料恒温氧化行为研究[J]. 新型炭材料, 1998, 13 (1): 2–6.
- [264]BUCHANAN FJ, LITTLE JA. Particulate-containing glass sealants for carbon-carbon composites [J]. Carbon, 1995, 33 (4): 491–498.
- [265]KOBAYASHI K, MAEDA K, SANO H, et al. Formation and oxidation resistance of the coating formed on carbon material composed of B_4C-SiC powder [J]. Carbon, 1995, 33 (4): 397–403.
- [266]CRISCIONE JM, VOLK HF, SMITH AW. Protection of graphite from oxidation at 2100°C [J]. AIAA Journal, 1966, 4 (10): 1791–1797.
- [267]LEE KN, WORRELL WL. Oxidation behavior of iridium-aluminum and iridium-aluminum-silicon systems at very high temperatures (1500°C to 1800°C) [M] // Embury JD. High-Temperature Oxidation and Sulphidation Processes. The Netherlands: Elsevier, 1990: 212–221.
- [268]HUANG M, LI KZ, LI HJ, et al. A Cr–Al–Si oxidation resistant coating for carbon/carbon composites by slurry dipping [J]. Carbon, 2007, 45: 1125–1126.
- [269]TERENTIEVA VS, BOGACHKOVA OP, GORIATCHEVA EV. Method for protecting products made of a refractory material against oxidation, and resulting protected products; 美国, US5677060 [P]. 1997–01–14.
- [270]赵建民. SiC 高温陶瓷涂层的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2010.
- [271]SUN C, LI HJ, FU QG, et al. Double SiC coating on carbon/carbon composites against oxidation by a two-step method [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23 (7): 2107–2112.
- [272]苏哲安, 杨鑫, 黄启忠, 等. SiC 涂层对 C/C 复合材料高温氧乙炔焰烧蚀性能影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21 (11): 2838–2845.
- [273]尹健, 张红波, 熊翔, 等. SiC 涂层炭/炭复合材料的高温烧蚀性能[J]. 兵器材料科学与工程, 2011, 34 (2): 8–11.
- [274]YANG X, SU ZA, HUANG QZ, et al. Preparation and oxidation resistance of mullite/ SiC coating for carbon materials at 1500°C [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22 (12): 2997–3002.
- [275]SHIMADA S, SATO T. Preparation and high temperature oxidation of SiC compositionally graded graphite coated with HfO_2 [J]. Carbon, 2002, 40 (13): 2469–2475.
- [276]ZHANG YL, LI HJ, FU QG, et al. $SiC-Si-ZrSiO_4$ multiphase oxidation protective coating for carbon/carbon composites [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2008, 24 (6): 941–944.
- [277]MURRAY SD, JOHN WL, CHARLES WB. Interatomic potentials for zirconium diboride and hafnium diboride [J]. Computational Materials Science, 2011, 50 (10): 2828–2835.
- [278]LI H, YAO D, FU Q, et al. Anti-oxidation and ablation properties of carbon/carbon composites infiltrated by hafnium boride [J]. Carbon, 2013, 52 (2): 418–426.
- [279]张天助, 陈招科, 熊翔, 等. C/C 复合材料 ZrB_2-SiC 基陶瓷涂层制备及烧蚀性能研究[J]. 中国材料进展, 2013, (11): 659–664.
- [280]韩寿鹏. C/SiC 复合材料抗高温氧化涂层制备及性能研究[D]. 北京: 北京理工大学硕士学位论文, 2015.
- [281]PAVESE M, FINO P, BADINI C, et al. HfB_2/SiC as a protective coating for 2D C_f/SiC composites: effect of high temperature oxidation on mechanical properties [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202 (10): 2059–2067.
- [282]REN XR, LI HJ, FU QG, et al. $TaB_2-SiC-Si$ multiphase oxidation protective coating for SiC -coated carbon/carbon composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33 (15–16): 2953–2959.
- [283]NIU YR, WANG HY, LI H, et al. Dense ZrB_2-MoSi_2 composite coating fabricated by low pressure plasma spray (LPPS) [J]. Ceramics International, 2013, 39 (8): 9773–9777.
- [284]CHOURY JJ. Carbon-carbon materials for nozzles of solid propellant rocket motors [R]. USA, Palo Alto: 12th Propulsion Conference, 1976.
- [285]张勇, 周声勋, 夏金童, 等. 炭/炭复合材料高温抗氧化研究进展[J]. 炭素技术, 2004, 23 (4): 20–25.

- [286] SAYIR A. Carbon fiber reinforced hafnium carbide composite [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39: 5995–6003.
- [287] WUNDER V, POPOVSKA N, WEGNER A, et al. Multilayer coatings on CFC composites for high-temperature applications [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 100–101: 329–332.
- [288] YONG SW, VENU GV, OLGA K, et al. Equilibrium analysis of zirconium carbide CVD growth [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, 307: 302–308.
- [289] CHEN ZK, XIONG X, LI GD, et al. Texture structure and ablation behavior of TaC coating on carbon/carbon composites [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257: 656–661.
- [290] WANG YJ, LI HJ, FU QG, et al. Ablative property of HfC-based multilayer coating for C/C composites under oxy-acetylene torch [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257 (10): 4760–4763.
- [291] BIRD RK, WALLACE TA, SANKARAN SN. Development of protective coatings for high-temperature metallic materials [J]. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 2004, 41 (2): 213–220.
- [292] FLETCHER JC, PECHMAN A, BEASLEY RM. Two-component ceramic coating for silica insulation; 美国, US 3953646 [P]. 1976–04–27.
- [293] FLETCHER JC, PECHMAN A, BEASLEY RM. Three-component ceramic coating for silica insulation; 美国, US 3955034 [P]. 1976–05–04.
- [294] GOLDSTEIN HE, KATVALA VW, LEISER DB. Reaction cured glass and glass coatings; 美国, US4093771 [P]. 1978–06–06.
- [295] STEWART DA, GOLDSTEIN HE, LEISER DB. High temperature glass thermal control structure and coating; 美国, US 4381333 [P]. 1983–04–26.
- [296] LEISER DB, SMITH M, CHURCHWARD RA, et al. Toughened uni-piece fibrous insulation; 美国, US 5079082 [P]. 1992–01–07.
- [297] STEWART DA, LEISER DB. Toughened uni-piece, fibrous, reinforced, oxidization-resistant composite; 美国, US 7381459 [P]. 2008–06–03.
- [298] LEISER DB, CHURCHWARD R, KATVALA V, et al. Advanced porous coating for low-density ceramic insulation materials [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 72 (6): 1003–1010.
- [299] STEWART DA, LEISER DB, DIFIORE RR, et al. High efficiency tantalum-based ceramic composite structures; 美国, US 7767305B1 [P]. 2010–08–03.
- [300] STEWART DA, LEISER DB. Lightweight TUFROC TPS for hypersonic vehicles[R]. AIAA 2006–7945. Australia, Canberra: The 14th AIAA/AHI Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference, 2006.
- [301] TAKASHIMA H, MATSUBARA K, NISHIMURA Y. High efficiency infrared radiant using transitional element oxide [J]. *Journal of the Ceramic Association Japan*, 1982, 90 (7): 373–379.
- [302] REETZ MT, HERMES M, BECKER MH. Infrared-thermographic screening of the activity and enantioselectivity of enzymes [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2001, 55 (5): 531–536.
- [303] BENKO I. High infrared emissivity coating for energy conservation and protection of inner surfaces in furnaces [J]. *International Journal of Global Energy Issue*, 2002: 17 (1), 60–67.
- [304] HELLANDER J. Ceramic coatings: reheat furnace application [J]. *Iron & Steel Engineer*, 1987, 64 (6): 40–43.
- [305] OLVER J, KLEEB T. High-emissivity coatings for energy savings in industrial furnaces [J]. *Industrial Heating*, 2007, 74 (6): 57–61.
- [306] ROBERT S, CHERICO SD. High-emissivity coating technology improves annealing furnace efficiency [J]. *Iron & Steel Technology*, 2007, 4 (5): 319–324.
- [307] 刘晓芳, 孙华君, 徐庆. ZnO 对堇青石体系的结构和红外辐射性能的影响[J]. *山东理工大学学报*. 2003, 17 (1): 28–32.
- [308] 闫国进. 堇青石红外辐射复相陶瓷的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学硕士学位论文, 2002.
- [309] 王松, 高丽红, 马壮. NiO–Cr₂O₃ 系红外高发射涂层的制备与研究[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44 (11): 3355–3360.
- [310] ALAN ML, ROBERT LD, JACK WH. Attachment system for silica tiles; 美国, US 4338368 [P].

- 1982-07-06.
- [311] OLYNICK D. Trajectory based TPS sizing for an X-33 winged vehicle concept [R]. AIAA 97-0276. USA, Reno: 35th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 1997.
- [312] KOURTIDES DA, CHURCHWARD RA, LOWE DM. Protective coating for ceramic materials; 美国, US 5296288 [P]. 1994-03-22.
- [313] KOURTIDES DA, CARROLL C, SMITH D, et al. Evaluation of thermal control coatings for flexible ceramic thermal protection systems [R]. NASA-TM-112199. USA, Moffett Field: Ames Research Center, 1997.
- [314] PIERSON HO. Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications [M]. The Second Edition. New York: William Andrew, 1999.
- [315] 舒武炳, 郭海明, 乔生儒, 等. 化学气相沉积法制备 TiC 涂层的相组成和表面形貌[J]. 西北工业大学学报, 2000, 18 (2): 229-232.
- [316] LI GD, XIONG X, HUANG BY. Microstructure characteristic and formation mechanism for crackfree TaC coating on C/C composite [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2005, 15 (12): 1206-1213.
- [317] CHEN Z, LI S, LIU Z. Morphology and growth mechanism of CVD alumina-silica [J]. Ceramics International, 2005, 31 (8): 1103-1107.
- [318] 左新章, 张立同, 刘永胜, 等. Si-B-C 陶瓷涂敷 2D C/SiC 复合材料的抗氧化性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30 (3): 100-106.
- [319] 万水成. CVD/CVI Si₃N₄ 组织结构与高温性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学硕士学位论文, 2010.
- [320] 王玲玲, 张玲, 嵇阿琳, 等. CVD-SiC 涂层的 C/C-SiC 复合材料的抗烧蚀性能[J]. 宇航材料工艺, 2013, 43 (2): 78-82.
- [321] 吴敏, 李国栋, 熊翔, 等. 包埋-化学气相沉积两步法制备 ZrC 涂层的结构与抗烧蚀性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2013, (6): 827-834.
- [322] 王雅雷. C/C 复合材料 HfC 抗烧蚀涂层的制备、结构及性能研究[D]. 长沙: 中南大学博士学位论文, 2012.
- [323] YI J, HE XD, SUN Y, et al. Electron beam-physical vapor deposition of SiC/SiO₂ high emissivity thin films [J]. Applied Surface Science, 2007, 253 (9): 4361-4365.
- [324] 杨烈宇. 等离子体表面工程[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1991.
- [325] BATCHELOR AW, LAM LN, CHANDRASEKARAN M. Materials Degradation and Its Control by Surface Engineering [M]. The Second Edition. London: Imperial College Press, 2003.
- [326] 曹玄, 马壮, 柳彦博, 等. 等离子喷涂钨酸铈涂层抗热震性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42 (6): 1134-1138.
- [327] 郝维维, 郑蕾, 郭洪波, 等. 等离子喷涂 LaTi₂Al₉O₁₉ 热障涂层的微观组织结构及热物理性能[J]. 航空学报, 2013, 34 (6): 1485-1492.
- [328] TULUI M, LIONETTI S, PULCI G, et al. Zirconium diboride based coatings for thermal protection of reentry vehicles: effect of MoSi₂ addition [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205: 1065-1069.
- [329] 王焕宁. 多孔碳纤维增强陶瓷基复合材料抗高温氧化涂层的制备及性能研究[D]. 北京: 北京理工大学硕士学位论文, 2016.
- [330] 牛亚然, 郑学斌, 丁传贤. 等离子体喷涂高温抗氧化涂层制备与表征[J]. 热喷涂技术, 2011, (3): 1-10.
- [331] WU H, LI HJ, MA C, et al. MoSi₂-based oxidation protective coatings for SiC-coated carbon/carbon composites prepared by supersonic plasma spraying [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30 (15): 3267-3270.
- [332] 文波. C_f/SiC 基体等离子喷涂耐烧蚀涂层性能与防护机理研究[D]. 北京: 北京理工大学博士学位论文, 2014.
- [333] 王东源. 热辐射防护热障涂层的结构优化与隔热性能研究[D]. 北京: 北京理工大学硕士学位论文, 2016.
- [334] 常云鹏. 高温高发射率涂层的制备及性能研究[D]. 北京: 北京理工大学硕士学位论文, 2015.
- [335] 王其坤, 胡海峰, 郑文伟, 等. C/C-SiC 复合材料熔融渗硅制备工艺[J]. 材料导报, 2005, 19 (7):

- 93–96.
- [336] 崔园园, 白瑞成, 孙晋良, 等. 熔融渗硅法制备 C/C–SiC 复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25 (1): 31–35, 40.
- [337] FU QG, LI HJ, SHI XH, et al. Silicon carbide coating to protect carbon/carbon composites against oxidation [J]. Scripta Materialia, 2005, 52: 923–927.
- [338] 马康智. 等离子喷涂 ZrB₂–SiC 涂层工艺优化及抗烧蚀性能的研究[D]. 北京: 北京理工大学工程硕士学位论文, 2014.
- [339] XU YD, CHENGN LF, ZHANG LT, et al. Oxidation behavior and mechanical properties of C/SiC composites with Si–MoSi₂ oxidation protection coating [J]. Journal of Materials Science, 1999, 34 (24): 6009–6014.
- [340] 刘荣军, 周新贵, 张长瑞, 等. 包渗法制备 Cf/SiC 陶瓷基复合材料 MoSi₂–SiC–Si 防氧化涂层[J]. 宇航材料工艺, 2000, (3): 45–48.
- [341] 张雨雷, 李贺军, 姚西媛, 等. C/SiC/Si–Mo–Cr 复合涂层碳/碳复合材料力学性能研究[J]. 无机材料学报, 2008, 23 (4): 725–728.
- [342] 黄敏, 李克智, 李贺军, 等. 碳/碳复合材料 SiC/Al–Si 涂层微观结构及抗氧化性能研究[J]. 材料工程, 2007, (4): 43–46.
- [343] SMEACETTO F, SALVO M, FERRARIS M. Oxidation protective multilayer coatings for carbon-carbon [J]. Carbon, 2002, 40 (4): 583–587.
- [344] FU QG, LI HJ, SHI XH, et al. Double-layer oxidation protective SiC/glass coatings for carbon/carbon composites [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 3473–3477.
- [345] LEITE H, DAMBACHER U, ULRICH S, et al. Microstructure and properties of multilayer coatings with covalent bonded hard materials [J]. Surface & Coating Technology, 1999, 116–119: 313–320.
- [346] CHENG LF, XUY D, ZHANG LT, et al. Effect of carbon interlayer on oxidation behavior of C/SiC composites with a coating from room temperature to 1500°C [J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 300: 219–225.
- [347] ROOS E, MAILE K, LYUTOVICH A, et al. (Cr₂Al) bilayer coatings obtained by ion assisted EB–PVD on C/C–SiC composites and Ni-based alloys [J]. Surface & Coating Technology, 2002, 151–152: 429–433.
- [348] WEBSTER JD, WESTWOOD ME, HAYES FH, et al. Oxidation protection coatings for C/SiC based on yttrium silicate [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1998, 18: 2345–2350.
- [349] 侯根良, 苏勋家, 王延斌, 等. C/C 复合材料抗烧蚀 HfC 涂层的制备[J]. 航空材料学报, 2009, 29 (1): 77–80.
- [350] REN XR, LI HJ, CHU YH, et al. Ultra-high-temperature ceramic HfB₂–SiC coating for oxidation protection of SiC-coated carbon/carbon composites [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2015, 12 (3): 560–567.
- [351] 张宗涛, 黄勇, 乐恢榕, 等. SiC 晶须表面成分和涂层对抗氧化性的影响[J]. 材料研究学报, 1992, 6 (5): 409–413.
- [352] LI TK, HIRSCHFELD DA, BROWN JJ. Thin film coatings of (Ca_{0.6}Mg_{0.4})Zr₄(PO₄)₆ on Si₃N₄ and SiC [J]. Journal of Materials Research, 1994, 9 (8): 2014–2028.
- [353] LI J, LUO RY, CHEN L, et al. Oxidation resistance of a gradient self-healing coating for carbon/carbon composites [J]. Carbon, 2007, 45: 2471–2478.
- [354] LIEDTKE V, OLIVARES IH, LANGER M, et al. Manufacturing and performance testing of sol/gel based oxidation protection systems for reusable space vehicles [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27 (2–3): 1493–1502.
- [355] 陈孜, 张磊, 周科朝. 磷酸盐基耐高温无机胶黏剂的研究进展[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2009, 14 (2): 74–82.
- [356] 杨文冬, 黄剑锋, 曹丽云, 等. 磷酸铝的制备及其应用[J]. 无机盐工业, 2009, 41 (4): 1–3.
- [357] 张嫦, 马变龙, 李辉, 等. 硅酸盐无机胶黏剂的研制及应用[J]. 中国胶黏剂, 2005, 14 (10): 35–37.
- [358] 余历军, 雷阎盈, 俞强, 等. 氧化铜–磷酸盐胶黏剂粘结激励的剖析与探讨[J]. 粘接, 1998, (6): 5–7.
- [359] 王君达, 谢慕华, 吴科如, 等. 无宏缺陷水泥基复合材料的介电性能[J]. 同济大学学报(自然科学版),

- 2000, 28 (2): 168-171.
- [360] 全毅, 周鑫我. 微波透波材料的研究进展[J]. 材料导报, 1997, (3): 1-5.
- [361] 王超, 刘文彬, 刘济江, 等. 磷酸盐基耐高温胶粘剂的研制[J]. 化学与黏合, 2007, 29 (2): 90-130.
- [362] 刘成伦, 徐锋. 混合硅酸盐无机胶粘剂的研制[J]. 中国胶粘剂, 2005, 14 (11): 19-22.
- [363] 曾宪光, 李新跃, 杨巧凤. 一种改性硅酸盐胶粘涂层的制备[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29 (2): 51-53.
- [364] 卓海龙, 寇开昌, 吴广磊, 等. 耐高温胶粘剂研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2011, 20 (1): 53-57.
- [365] ISOLA C, SALVO M, FERRARIS M, et al. Joining of surface modified carbon/carbon composites using a barium-aluminum-boro-silicate glass [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1998, 18: 1017-1024.
- [366] LAN F, LI KZ, LI H, et al. Vitreous joining of SiC-coated carbon/carbon composites [J]. Materials Letters, 2008, 62: 2347-2350.
- [367] LIN YJ, TU SH. Joining of mullite ceramics with yttrium aluminosilicate glass interlayers [J]. Ceramics International, 2009, 35: 1311-1315.
- [368] 精细化学品辞典编辑委员会. 精细化学品辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [369] SALVO M, RIZZO S, CASALEGNO V, et al. Shear and bending strength of SiC/SiC joined by a modified commercial adhesive [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2012, 9: 778-785.
- [370] COLOMBO P, RICCARDI B, DONATO A, et al. Joining of SiC/SiC ceramic matrix composites for fusion reactor blanket applications [J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 278: 127-135.
- [371] 张恩天, 陈维君, 李刚, 等. 俄罗斯的耐高温结构胶粘剂[J]. 化学与黏合, 2004, (1): 33-35.
- [372] TOSHISHIGE A. Heat-resistant adhesive composition; 日本, JP 07-097555A [P]. 1995-11-04.
- [373] MINORU Y, TETSUO O, KAZUNORI S. Resin composition and its cured item; 日本, JP 09-316172A [P]. 1997-09-12.
- [374] AKIRA W, MASAO T, KAORU T. Sealing composition; 日本, JP 08-151430A [P]. 1996-11-06.
- [375] CHASSEAUD PT. Adhesives, syntactics and laminating resins for aerospace repair and maintenance applications from Ciba specialty chemicals [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 1999, 19: 217-229.
- [376] HIGGINS A. Adhesive bonding of aircraft structures [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2000, 20: 367-376.
- [377] 侯其德, 杨福廷, 白貽忠. 钻机刹车片用粘合剂的研究[J]. 精细化工, 1997, (4): 40-42.
- [378] 张多太. F系列环氧树脂固化剂的特性[J]. 工程塑料应用, 1998, 26 (2): 10-12.
- [379] ANIKIN LT, KRARETSKII GT, KUZINA OA. Heat-resistant adhesive for joining of carbon materials [J]. Plaste Kautsch, 1992, 39 (2): 54-56.
- [380] KOYAMA M, HATTA H, FUKUDA H. Effect of temperature and layer thickness on the strengths of carbon bonding for carbon/carbon composites [J]. Carbon, 2005, 43: 171-177.
- [381] WANG J, GUO Q, LIU L, et al. The preparation and performance of high-temperature adhesives for graphite bonding [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2005, 25 (6): 495-501.
- [382] WANG J, JIANG N, JIANG H. The high-temperature bonding of graphite/ceramics by organ resin matrix adhesive [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2006, 26 (7): 532-536.
- [383] 张恩天, 陈维君, 李刚, 等. 俄罗斯的冷固化超高温胶粘剂[J]. 化学与黏合, 2003, (5): 242-244.
- [384] LI J, LUO R, BI Y, et al. The preparation and performance of short carbon fiber reinforced adhesive for bonding carbon/carbon composites [J]. Carbon, 2008, 46 (14): 1957-1965.
- [385] ZHANG J, LUO R, JIANG M, et al. The preparation and performance of a novel room-temperature-cured heat-resistant adhesive for ceramic bonding [J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528 (6): 2952-2959.
- [386] WANG XZ, WANG J, WANG H. Performance and structural evolution of high-temperature organic adhesive for joining Al₂O₃ ceramics [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2013, 45 (2): 1-6.
- [387] WANG MC, TAO X, XU XQ, et al. High-temperature bonding performance of modified heat-resistant adhesive for ceramic connection [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 663: 82-85.
- [388] YU S. Net-shape formation of bulk composite materials via the porolysis of poly(siloxanes) filled with chemically active titanium and inactive silicon carbide fillers [D]. USA, Newark: State University of New

- Jersey, Ph.D. thesis, 1996.
- [389] HENAGER CH, JONES RH. Joining SiC ceramics using displacement reactions [J]. *Ceramics Transactions*, 1997, 77: 117–125.
- [390] PIPPEL E, WOLTERS DORF J, COLOMBO P, et al. Structure and composition of interlayers in joints between SiC bodies [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, 17: 1259–1265.
- [391] PIVIN JC, COLOMBO P, VASSILEVA MS, et al. Ion-induced conversion of polysiloxanes and polycarbosilanes into ceramics: mechanisms and properties [J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B*, 1998, 141: 652–662.
- [392] COLOMBO P, SGLAVO V, PIPPEL E, et al. Joining of reaction-bonded silicon carbide using a preceramic polymer [J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33: 2405–2412.
- [393] DANKO GA, SILBERGLITT R, COLOMBO P, et al. Comparison of microwave hybrid and conventional heating of preceramic polymers to form silicon carbide and silicon oxycarbide [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83: 1617–1625.
- [394] LEWINSOHN CA, COLOMBO P, REIMANIS I, et al. Stresses occurring during joining of ceramics using preceramic polymers [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84: 2240–2244.
- [395] WEI Q, PIPPEL E, WOHERSDORF J, et al. Interfacial SiC formation in polysiloxane-derived Si-O-C ceramics [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 73: 281–289.
- [396] SCHIAVON MA, RADOVANOVIC E, YOSHIDA IVP. Microstructural characterisation of monolithic ceramic matrix composites from polysiloxane and SiC powder [J]. *Powder Technology*, 2002, 123 (2): 232–241.
- [397] WANG C, WANG J, PARK CB, et al. Cross-linking behavior of a polysiloxane in preceramic foam processing [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39: 4913–4915.
- [398] SUO J, CHEN Z, ZHENG W, et al. Effects of pyrolysis temperature and fillers on joining of ceramics via silicone resin [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2005, 15 (6): 1322–1327.
- [399] ROCHA RM, SCHEMER M, GREIL P, et al. Ceramic tapes of Si-Al-O-N-C compounds using mixtures of polysiloxane and Si-Al₂O₃ fillers [J]. *Ceramica*, 2005, 51: 42–51.
- [400] YUAN X, CHEN S, ZHANG X, et al. Joining SiC ceramics with silicon resin YR3184 [J]. *Ceramics International*, 2009, 35: 3241–3245.
- [401] BERNARDO E, PARCIANELLO G, COLOMBO P, et al. SiAlON ceramics from preceramic polymers and nano-sized fillers: application in ceramic joining [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32: 1329–1335.
- [402] WANG MC, MIAO R, HE J, et al. Silicon carbide whiskers reinforced polymer-based adhesive for Joining C/C composites [J]. *Materials & Design*, 2016, 99: 293–302.
- [403] 陆冬贞, 孙杰. 我国聚氨酯胶粘剂的发展现状及趋势[J]. *聚氨酯工业*, 2006, 21 (4): 1–6.
- [404] HERGENROTHER PM. The use, design, synthesis and properties of high performance/high temperature polymers: an overview [J]. *High Performance Polymers*, 2003, 15 (1): 3–45.
- [405] 孙宏杰, 杨士勇, 范琳. 耐高温聚酰亚胺胶黏剂的研究进展[J]. *宇航材料工艺*, 2007, 37 (6): 1–6.
- [406] CLAIR STL, PROGAR DJ. A novel addition polyimide adhesive [R]. NASA-TM-81976. Washington: NASA, 1981.
- [407] 李春华, 齐暑华, 王东红. 耐高温有机胶粘剂研究进展[J]. *中国胶粘剂*, 2007, 16 (10): 41–46.
- [408] FROSC RA, LEISER DB, STEWARD DA, et al. Adjustable high emittance gap filler; 美国, US 4308309 [P]. 1981–12–29.
- [409] CELAND J, IANNETTI F. Thermal protection system of the space shuttle [R]. NASA Contractor Report 4227. Washington: NASA, 1989.
- [410] STEINETZ BM. Seal technology for hypersonic vehicle and propulsion: an overview [R]. E-16776. USA, Hampton: Short Course on Hypersonics Structures and Materials, 2008.
- [411] 李凡, 王树浩, 陈江涛, 等. 飞行器典型热密封结构[J]. *宇航材料工艺*, 2013, 43 (1): 20–25.
- [412] FINKBEINER J, DUNLAP P, STEINETZ B, et al. Investigations of shuttle main landing gear door environmental seals [R] // AIAA 2005–4155. USA, Tucson: 41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint

- Propulsion Conference & Exhibit, 2005.
- [413] DUNLAP PH, STEINETZ BM. Investigations of a control surface seal for reentry vehicles [J]. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 2003, 40: 570–583.
- [414] DUNLAP PH, STEINETZ BM, CURRY DM. Rudder/fin seal investigations for the X–38 re-entry vehicle [R]. AIAA–2000–3508. USA, Las Vegas: 36th AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, 2000.
- [415] TAYLOR SC, DEMANGE JJ, DUNLAP PH, et al. Evaluation of high temperature knitted spring tubes for structural seal applications [R]. AIAA–2004–3890. USA, Fort Lauderdale: 40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 2004.
- [416] STEINETZ BM, PROCTOR MP, DUNLAP PH, et al. Overview of NASA glenn seal developments [R]. USA, Cleveland: Seals/Secondary Air Force System Workshop, 2003.
- [417] TAYLOR SC, DEMANG JJ. Evaluation of high temperature knitted spring tubes for structural seal applications [R]. AIAA–2004–3890. USA, Fort Lauderdale: 40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 2004.
- [418] GLASS DE, RAY D, HAROLD C, et al. Materials development for hypersonic flight vehicles [R]. AIAA–2006–8122. Australia, Canberra: 14th AIAA/AHI Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference, 2006.

※ ※

Ceramic-Based Thermal Protection Materials for Aerospace Vehicles

CHEN Yu-Feng¹, HONG Chang-Qing², HU Cheng-Long³, HU Ping², LI Ling⁴,
LIU Jia-Chen⁵, LIU Ling⁶, LONG Dong-Hui⁷, QIU Hai-Peng⁸, TANG Su-Fang³,
ZHANG Xing-Hong², ZHOU Chang-Ling⁴, ZHOU Yan-Chun⁹, ZHU Shi-Zhen⁶

¹ China Building Materials Academy, Beijing 100024, China

² Center for Composite Materials, Garbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

³ Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016, China

⁴ Shandong Industrial Ceramics Research & Design Institute Co. Ltd., Zibo 255000, China

⁵ School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

⁶ School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

⁷ School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

⁸ AVIC Composite Corporation Ltd., Beijing 101300, China

⁹ Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076, China

Abstract: Improving the capability of the present thermal protecting systems and thermal protecting materials to withstand the extreme environments and exploring new thermal protecting systems/materials play key roles in developing hypersonic vehicles and space planes. In this review paper, the historical prospects on development of thermal protection materials/systems for aerospace vehicles were introduced with emphasize on the past and present status of ceramics for thermal protection applications in aerospace industry. Then, future directions for development of ceramics for thermal protecting applications are proposed. This paper is our attempt to capture a snapshot of the state of the art in ceramic based thermal protections materials and is expected to be a good reference in exploring emerging high efficiency and high reliability thermal protection materials.

Key Words: Aerospace vehicles; Thermal protection materials; Ceramics



陈玉峰, 男, 教授级高级工程师, 博士生导师。1991 年毕业于兰州大学材料科学与工程系, 现任中国建筑材料科学研究总院陶瓷科学研究所首席科学家, 中国硅酸盐学会特陶分会副秘书长。主要从事高性能陶瓷材料、陶瓷基复合材料及超高温隔热材料的研究工作,

在超高温柔性梯度隔热材料研究方面承担了多项国家科研任务, 为冲压发动机的被动热防护提供了解决方案。2006 年获国防科工委协作配套先进个人称号, 2007 年获军队科技进步二等奖。



洪长青, 男, 教授/博士生导师。2006 年毕业于哈尔滨工业大学, 获材料学博士学位。长期致力于超高温耐热复合材料和轻质微烧蚀防隔热一体化材料研究工作。在先进高温耐热复合材料的微结构设计、合成制备、性能评价及极端环境

下地面模拟试验等方面取得了诸多研究成果。近 5 年主持了国家 863、国家自然科学基金、国家重大科技工程、军品配套等 10 余项标志性国家级课题研究。获得黑龙江省高校自然科学二等奖、国家开发银行科技创新奖、何鸿燊奖教金、首批中国博士后特别资助、校优秀青年教师培育计划等荣誉称号。发表学术论文 100 余篇, 其中 SCI 收录 90 余篇, 获得国家授权发明专利 20 余项。



胡成龙, 男, 博士, 中国科学院金属研究所。2010 年毕业于武汉理工大学, 获学士学位; 2015 年毕业于中国科学院大学, 获博士学位, 师从成会明研究员和汤素芳研究员, 从事碳纤维增强碳基、陶瓷基复合材料及其抗氧化涂层研究。

发表学术论文 4 篇, 申请发明专利一项。获 2015 年度中国科学院金属研究所师昌绪奖学金三等奖; 2014 ~ 2015 年度中国科学院大学三好学生。先后承担沈阳材料科学国家 (联合) 实验室青年人才

项目 2 项, 作为骨干成员参与基金委重点项目、科学院先导专项、国家 863 等多个项目。



胡平, 男, 1981 年生, 哈尔滨工业大学航天学院复合材料与结构研究所副教授、博导。近年来, 以空天飞行器高温热防护系统与材料为应用对象, 开展了超高温陶瓷复合材料的制备、强韧化、抗氧化、性能表征与评价等研究工作。先后

主持承担国家自然科学基金、国家某重大科技工程项目、总装预研、火箭军预研等项目, 获得教育部自然科学一等奖 1 项, 发表学术论文被 SCI 收录 50 余篇, 获授权国家发明专利 10 项。



李伶, 教授级高工, 山东工业陶瓷研究设计院科技处处长、3D 打印学科带头人、公司科技委秘书长、职称评审委员会成员。《现代技术陶瓷》编委, 武汉理工大学校外导师, 山东省硅酸盐学会特陶分会副秘书长, 国防科工局十三五规划组、军品配套项目评审专家, 国家注册审核员, 淄博市第十一届党代表。主要的科研领域为透波材料、隔热材料、材料成型技术等。作为项目负责人主持科技部“863”项目 3 项, 2010 年以来主持国防科工局军品配套项目、总装预研项目、山东省自然科学基金项目 7 项, 参与各类课题 20 余项。先后获省部级奖项 2 项、市级科技奖励 5 项。申报发明专利 25 项, 授权 16 项。发表论文累计 20 余篇, SCI 收录 5 篇。

主要的科研领域为透波材料、隔热材料、材料成型技术等。作为项目负责人主持科技部“863”项目 3 项, 2010 年以来主持国防科工局军品配套项目、总装预研项目、山东省自然科学基金项目 7 项, 参与各类课题 20 余项。先后获省部级奖项 2 项、市级科技奖励 5 项。申报发明专利 25 项, 授权 16 项。发表论文累计 20 余篇, SCI 收录 5 篇。



刘家臣, 男, 天津大学材料学院教授, 一直从事先进结构陶瓷和陶瓷基复合材料方面的研究。承担相关高温密封领域的各类项目 10 余项; 在高温胶粘剂、高温密封腻子、耐 1500°C 高发射涂层、柔性隔热材料、Ames/Pad 型缝隙密封、

编织弹簧管基线密封、P-型密封、栅板密封用陶瓷

弹簧等方面发表学术论文 60 余篇。



刘玲, 女, 博士, 北京理工大学副教授。2001.9~2005.6 在北京理工大学材料科学与工程专业攻读学士学位, 2005.9~2010.3 在北京理工大学攻读博士学位, 主要开展综合热物理性能优良的复杂陶瓷材料和超高温陶瓷基复合材料的合成、相应涂层宏观结构控制和性能评价方面的研究; 2013 年入选北京市青年英才计划。目前主要从事热防护涂层及材料的设计、制备与表征以及新型先进陶瓷材料开发等研究工作。主持和参与多项国家和省部级项目。发表 SCI 论文 30 余篇, 授权发明专利近 10 项。



龙东辉, 华东理工大学化工学院教授、博士生导师。主要从事多孔材料在空天防隔热领域、封闭空间生命保障系统、能源与环境领域的应用研究。主持多项国防科工局军品配套科研、总装预研、973 子课题、国家自然科学基金等项目; 入选上海市浦江、晨光、科技启明星等人才计划; 以第一/通讯作者在 *Angew. Chem. Int. Ed.*、*Energy Environ. Sci.*、*ACS Nano*、*Adv. Funct. Mater.* 等国际期刊上发表 SCI 论文 80 余篇 (其中 IF > 5.0 的论文 53 篇), SCI 他引 2000 余次, 6 篇 ESI 高引用论文, 授权国防发明专利 2 项。



邱海鹏, 男, 研究员, 现任中航复材陶瓷研究室主任, 中国航空工业集团公司一级专家, 中国硅酸盐学会特种陶瓷分会理事, 中国硅酸盐学会测试技术分会理事, SAMPE 北京分会常务理事。主要专业方向为陶瓷基和炭基复合材料制造技术研究, 负责科工局和总装科研项目十余项。获得中航工业科技进步二等奖 1 项, 三等奖 2 项, 中航工业预研二等功 1 次, 三等功 1 次, 型号二等功 1 次, 获国家专利 11 项。在国内外期刊和学术会议上发表论文 90 余篇。



汤素芳, 女, 1980 年生, 博士, 研究员, 博士生导师, 中科院金属研究所热结构复合材料课题组负责人, 研究方向: 碳纤维增强碳基、陶瓷基复合材料, 多孔炭材料。主持基金委航天联合重点基金、装发重点基金、国家配套研制项目、研究所创新重点基金、科学院面上基金等多个项目。获得中科院金属研究所年度优秀青年学者奖、辽宁省省直机关五一劳动奖章, 师昌绪人才基金和中科院青年创新促进会项目支持。先后在 *Carbon*、*Corros. Sci.*、*J. Am. Ceram. Soc.* 等刊物上以第一作者或通信作者发表论文 20 余篇, 他引 300 余次。以第一发明人申请专利 7 项, 研制的多种进口替代产品获得应用, 具有较高的军事和商业价值。现为中国硅酸盐学会特陶分会、测试技术分会理事, 空间材料专业委员会理事、中科院青促会理事等, 《*J Mater Sci Technol*》和《现代技术陶瓷》编委会委员。



张幸红, 男, 1972 年生, 哈尔滨工业大学航天学院复合材料与结构研究所教授, 所长, 特种环境复合材料技术国家重点实验副主任, 教育部长江学者特聘教授, 国家杰出青年基金获得者。近年来, 以空天飞行器热防护系统与轻质结构为应用对象, 开展长时间非烧蚀超高温陶瓷基复合材料、轻质防隔热一体化材料、超轻质低烧蚀防热材料等方面的研究工作。先后主持完成国家自然科学基金、国家重大科技工程项目、863 项目等多项科研课题, 获得国家自然科学二等奖 1 项, 国防科技进步二等奖 1 项, 教育部自然科学一等奖 2 项, 发表学术论文被 SCI 收录 100 余篇, 获授权国家发明专利 19 项。



周长灵, 教授级高工, 山东工陶院防隔热材料学科带头人, 院科技委成员, 武汉理工大学、湖南大学、济南大学校外硕士生指导教师, 中国复合材料学会、山东颗粒学会理事, 国防科工局项目评审专家。先后从事过红外陶瓷、隔热材料、防弹陶瓷、超高温陶瓷及其复合材料的研究, 近年来主要围绕高超

声速飞行器用轻质、耐高温、非烧蚀陶瓷防隔热材料进行研究。作为项目负责人主持了军品配套项目、总装预研项目以及国家“863”计划等国家级课题 15 项, 完成国防科技成果鉴定 7 项。曾先后获省部级奖励 2 项、市级奖励 3 项, 2006 年获振兴淄博劳动奖章, 2016 年入选淄博市英才计划。申报国家专利 21 项, 授权 9 项。在国内外知名学术期刊累计发表论文 30 余篇, EI 收录 10 余篇。



周延春, 1985 年毕业于清华大学, 1988 年和 1991 年在中科院金属所获得硕士和博士学位。现任航天材料及工艺研究所研究员, 中国运载火箭研究院首席技术专家。

主要从事高温陶瓷及复合材料的多层次结构设计、制备和性能研究。发表 SCI 论文 400 多篇, 被引用 10700 多次, H-因子 55。获中科院院长奖学金特别奖、国家科技进步二等奖、辽宁省自然科学一等奖、美国陶瓷学会 Global Star 奖、国际衍射数据中心 (ICDD) 贡献奖等奖励。1999 年获国家杰出青年基

金, 2010 年当选美国陶瓷学会 Fellow 和世界陶瓷科学院院士, 2013 年当选亚太材料科学院院士。担任《现代技术陶瓷》主编、《Journal of the American Ceramic Society》和《Journal of Materials Research》等 9 个国际期刊的副主编或编委。



朱时珍, 女, 工学博士, 北京理工大学教授, 博士生导师。1983 年浙江大学材料系无机非金属材料专业本科毕业; 1987 年浙江大学材料系无机非金属材料专业硕士研究生毕业; 1994 年北京科技大学物理化学系冶金物理化学专业博士研究生毕业。2004.8 ~ 2005.7

法国雷恩大学高级访问学者。长期从事无机非金属材料研究工作, 主要研究方向为高温、超高温陶瓷及其复合材料、高温隔热陶瓷涂层、高温抗氧化烧蚀涂层、抗高能激光涂层等功能涂层。先后主持或参加了国防预先研究、国防“973”、国防重大专项、国防基础科研、军工配套、国家自然科学基金等项目。发表 SCI 检索论文 80 余篇。