引用格式：刘驰宇，周磊，殷学民，等. 涂层-基体一体化改性碳/碳复合材料热防护研究进展及挑战[J]. 材料工程，2026，54(8)：1-18.
LIU Chiyu，ZHOU Lei，YIN Xuemin，et al. Research progress and challenges on thermal protection of coating-matrix integrated modified C/C composites[J]. Journal of Materials Engineering，2026，54(8)：1-18.

涂层-基体一体化改性碳/碳复合材料热防护研究进展及挑战

刘驰宇，周　磊，殷学民*，李贺军*
（西北工业大学 超高温结构复合材料重点实验室，西安 710072）

摘要：碳/碳(C/C)复合材料凭借低密度、高比强度、高温力学性能稳定与优异抗热震特性，成为新一代高超声速飞行器热防护系统、固体火箭发动机喷管等极端工况核心部件的候选材料之一。然而，C/C复合材料在400 ℃以上有氧环境易氧化、2000 ℃以上抗烧蚀不足，且传统单一涂层/基体改性方式防护效果有限，严重制约其在极端环境中的长时服役可靠性。基于“涂层-基体一体化”的改性思路，可实现陶瓷相在C/C基体内部与表面的协同分布，构建基体-表面防护一体化结构，进而突破传统单一改性技术的性能瓶颈。本文系统综述了C/C复合材料当前热防护技术以及涂层-基体一体化改性C/C复合材料的制备工艺、热防护性能及机理，分析了当前研究瓶颈与未来方向，为超高温长寿命碳基复合材料设计与应用提供思路。

关键词：碳/碳复合材料；涂层-基体一体化；抗氧化；抗烧蚀；热防护；长寿命
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2026.000269　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2026.000269
中图分类号：TB332　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)08-0001-18

Research progress and challenges on thermal protection of coating-matrix integrated modified C/C composites

LIU Chiyu，ZHOU Lei，YIN Xuemin*，LI Hejun*
（Science and Technology on Thermostructural Composite Materials Laboratory，
Northwestern Polytechnical University，Xi'an 710072，China）

Abstract：C/C composites，with low density，high specific strength，stable high-temperature mechanical properties and excellent thermal shock resistance，are one of the candidate materials for core components under extreme conditions such as hypersonic vehicle thermal protection systems and solid rocket motor nozzles. However，C/C composites are prone to oxidation above 400 ℃ and suffer from poor ablation resistance over 2000 ℃. Conventional single coating or matrix modification methods have limited protective effects，seriously restricting their long-term service reliability in extreme environments. Based on the “coating-matrix integration” modification idea，ceramic phases can be synergistically distributed inside and on the surface of C/C matrix to form an integrated matrix-surface protection structure，breaking through the performance bottleneck of traditional single modification technologies. This paper systematically reviews current thermal protection technologies for C/C composites，summarizes the preparation process，thermal protection performance and mechanism of coating-matrix integrated modified C/C composites，analyses existing research bottlenecks and future directions，and provides ideas for the design and application of ultra-high temperature and long-life carbon-based composites.

Key words：C/C composites；coating-matrix integration；oxidation resistance；ablation resistance；thermal protection；long service life

随着航空航天的快速发展，新一代飞行器朝着更高速度、更长航时、更高稳定性的方向发展，飞行器热防护系统和发动机核心部件等热端部件对热结构材料的高温强度和耐温性提出了更严苛的要求。例如，高超声速飞行器鼻锥、机翼前缘等关键部件需长期承受2000 ℃以上的极端高温，航空发动机燃烧室温度最高可达2000 ℃以上[1-2]。此外，在飞行器服役过程中，其高温热结构部件常需经受高速燃气流冲击以及水氧耦合氧化腐蚀等复杂工况[3]。因此，探索并研制高性能超高温热结构材料成为航空航天领域亟须攻克的核心难题之一。

目前，科研人员已经相继研制了一系列具有优异性能的高温结构材料，如高温合金、金属基复合材料、超高温陶瓷、陶瓷基复合材料及碳基复合材料等。其中，碳/碳(C/C)复合材料是少数可在2000 ℃以上保持较高力学性能的材料[4-6]。自1958年被美国Chance-Vought公司意外发现以来，C/C复合材料便因其密度低、比强度高、热膨胀系数低等优异性能，特别是在超高温下仍能保持高强度的特性而成为航空航天飞行器及其动力系统中不可或缺的关键战略性材料。然而，C/C复合材料在400 ℃以上有氧环境中易发生氧化反应，导致材料性能急剧下降，且在2000 ℃以上极端高温下，其烧蚀损耗问题尤为突出，严重制约了其在超高温领域的应用[7]。因此，实现稳定持久的超高温抗氧化烧蚀防护，已成为推动C/C复合材料应用于新一代空天飞行器热防护系统核心部件、并满足其严苛环境下服役要求的关键所在。

目前，解决C/C复合材料氧化烧蚀问题的方法主要有两种：一是以防止含氧气体接触扩散为前提，避免含氧气氛和C/C复合材料直接接触的外部抗氧化涂层技术[8-11]；二是添加抗氧化组分以提高C/C复合材料自身抗氧化性能的基体改性技术[12-15]。尽管单独采用上述两种方法已被证明能够有效提升C/C复合材料的抗氧化烧蚀性能，但其性能的进一步突破仍面临以下的关键瓶颈问题：(1)单一表面涂层防护技术容易出现涂层开裂、剥落及抗烧蚀性能不足等问题，难以保障涂层在极端苛刻环境下的服役可靠性；(2)单一基体改性技术无法完全阻止外部氧的扩散，难以实现C/C复合材料高温长寿命抗氧化和抗烧蚀。

鉴于单一涂层或单一基体改性技术均难以满足超高温含氧环境下的长寿命防护需求，涂层-基体一体化改性策略应运而生，已成为推动C/C复合材料应用于新一代空天飞行器的必然选择。该策略通过协同发挥涂层的物理阻氧作用与基体改性提升抗氧化特性，从内外两个层面同时抑制氧化烧蚀，从而有望突破单一技术路径所面临的瓶颈。基于此，本文系统综述了C/C复合材料现有热防护技术，以及近年来关于涂层-基体一体化改性C/C复合材料的制备工艺、热防护性能与机理的研究进展；同时总结了当前研究面临的瓶颈问题，并展望了未来发展方向，以期为超高温、长寿命碳基复合材料设计与应用提供思路参考。

1 C/C复合材料的热防护技术

面向新一代空天飞行器的发展需求(图1(a))[1]，C/C复合材料作为少数可在2000 ℃以上服役的超高温热结构材料(图1(b))[6]，已成为当前研究热点。针对其高温环境下易氧化烧蚀的关键瓶颈，相关改性技术历经涂层防护、抗氧化组元引入、超高温陶瓷改性等阶段，目前已发展出基体-涂层一体化设计的新思路(图1(c)～(e))[16-18]，有效突破了极端环境下的服役限制，大幅提升了C/C复合材料的使用温度与服役寿命。

1.1 C/C复合材料表面涂层技术

表面涂层技术是指在C/C复合材料表面制备SiC或含超高温陶瓷相的涂层，阻隔氧气与碳基体的直接接触，从而提升抗氧化烧蚀性能，延长使用寿命。为实现有效防护，涂层通常应满足以下特征：(1)涂层必须能有效抑制氧的扩散；(2)涂层与C/C复合材料之间有适当的热膨胀匹配性；(3)涂层在使用温度范围内具有低挥发性；(4)涂层与C/C复合材料间具有相容稳定性；(5)涂层与C/C复合材料间有良好的界面结合；(6)对不同环境下使用的C/C复合材料而言，涂层系统还要有良好的耐腐蚀性能，包括耐烧蚀、耐酸碱盐和耐潮湿性等。

目前涂层常用的材料体系主要有SiC涂层[19-20]、HfC[21-23]、ZrC[24-26]、TaC[27-30]等超高温陶瓷涂层、稀土硅酸盐涂层[31-32]、中熵/高熵陶瓷涂层[33-36]及其复合体系；结构类型主要包括单层涂层、复合/交替涂层、多层梯度涂层、微纳增韧涂层与嵌入界面涂层；常用的制备工艺主要包括化学气相沉积(chemical vapor deposition，CVD)、超声速大气等离子喷涂(supersonic atmosphere plasma spray，PS)、包埋熔渗(pack cementation，PC)、气相渗硅(gaseous silicon infiltration，GSI)和料浆涂覆(slurry impregnation，SI)等。其中，CVD通过气态前驱体在表面反应并沉积，工艺成熟、涂层致密均匀、界面结合优良，但制备周期长、效率偏低；SAPS可实现不同组分快速制备，但其层状结构孔隙偏高，厚涂层界面结合较差，且存在内应力问题；PC可原位生成致密陶瓷层、基体结合良好，却易出现表层

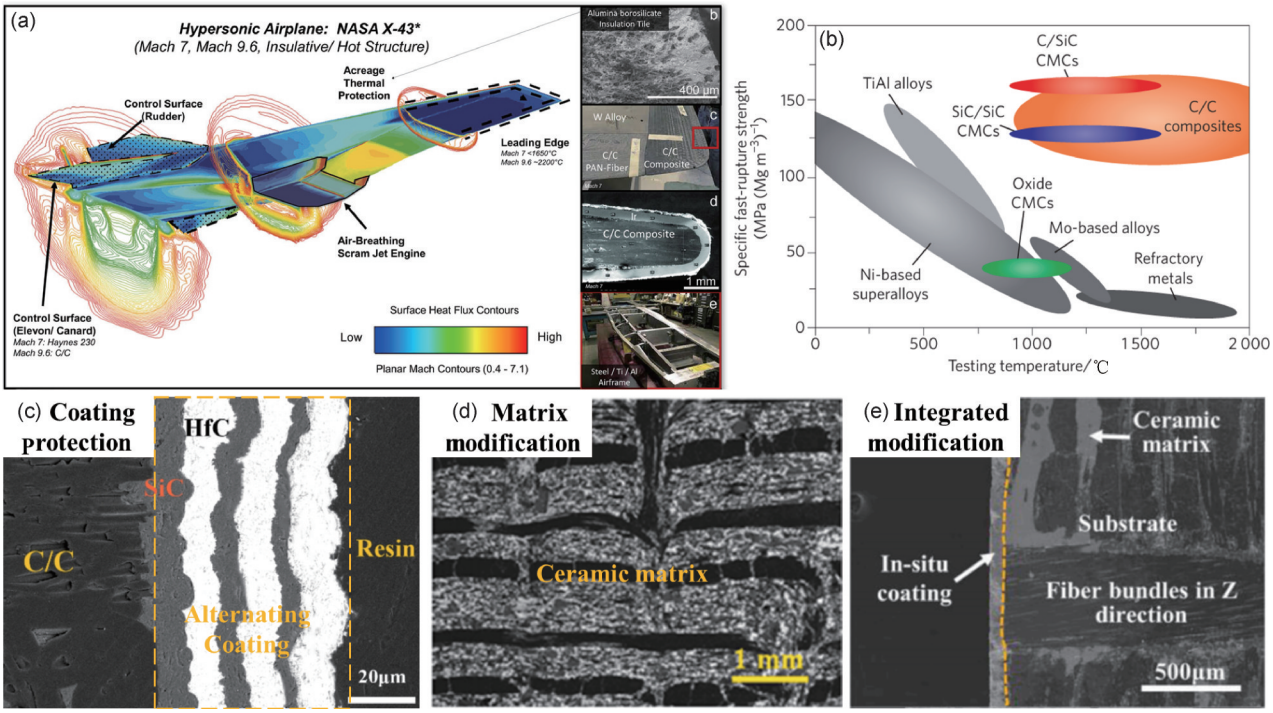


图1　C/C复合材料的极端应用环境、优异力学性能及热防护技术

(a)C/C复合材料的极端应用环境[1];(b)优异的高温力学性能[6];(c)涂层防护技术[16];(d)基体改性技术[17];(e)一体化改性技术[18]

Fig.1　Extreme service environments, superior mechanical properties and thermal protection technologies of C/C composites

(a)extreme service environments of C/C composites[1];(b)excellent high-temperature mechanical properties[6];

(c)coating protection technology[16];(d)matrix modification technology[17];(e)integrated modification technology[18]

杂质残留与晶粒粗化现象;GSI渗透均匀、易形成梯度改性层,但工艺调控窗口较窄;SI操作简便、成本低廉且适于复杂构件,然而涂层均匀性与工艺重复性较差。

1.2　C/C复合材料基体改性技术

基体改性技术是指将SiC、超高温陶瓷相等阻氧成分引入C/C复合材料,减少材料表面氧化活性位点,提高材料起始氧化温度,从而改变基体组成使其具有较强的抗氧化能力。为实现有效阻氧特性,改性物质应满足以下特征:(1)与基体之间具备良好的相容性;(2)具备较低的氧渗透能力;(3)对氧化反应没有催化作用;(4)不影响C/C复合材料原有机械优势。

根据添加抗烧蚀组元的不同,基体改性技术可分为烧蚀型和非烧蚀型材料改性。其中烧蚀型材料改性主要指向C/C复合材料中引入Cu、W、树脂以及碳纳米材料等主动烧蚀型材料[37-39],使改性组元在烧蚀的过程中优先被消耗,降低材料表面温度,从而提升C/C复合材料的抗烧蚀性能;非烧蚀型材料改性主要指向C/C复合材料中引入具有高熔点和抗氧化烧蚀性能的超高温陶瓷相HfC[40-42]、ZrC[43-46]、ZrB_2[47-49]等被动烧蚀型材料,使改性组元在烧蚀过程中形成氧化层,从而提升C/C复合材料的抗烧蚀性能。常用的制备工艺主要包括化学气相渗透法(chemical vapor infiltration,CVI)、反应熔渗法(reactive melt infiltration,RMI / liquid silicon infiltration,LSI)、前驱体浸渍裂解法(precursor infiltration and pyrolysis,PIP)及其复合工艺。其中,RMI通过熔融金属硅化物渗入孔隙并原位反应烧结,可快速获得高致密基体,但其易残留游离硅相,且反应温度高易造成晶粒粗化、损伤碳纤维;PIP能够实现陶瓷相纳米尺度均匀分散,组织结构可控性强,但前驱体裂解伴随体积收缩,易诱发微裂纹,需多次浸渍-裂解循环才能实现致密化;CVI可在碳纤维表面低温均匀沉积陶瓷相,纤维损伤小、基体孔隙结构可控、界面结合优异,但存在制备周期冗长、生产成本偏高的问题。

1.3　C/C复合材料涂层-基体一体化改性技术

为进一步提升C/C复合材料在极端高温工况下的服役寿命,兼顾基体改性与表面涂层技术的各自优势,基体改性-涂层防护一体化设计已成为实现C/C复合材料长效抗氧化烧蚀的有效技术途径。致密的外层涂层可有效抵御高温焰流与粒子冲刷,延缓基体内部氧化烧蚀进程;即便涂层发生损伤失效,基体中弥散分布的陶瓷相仍可持续发挥抗氧化与抗烧蚀作用。同时,基体陶瓷相的引入能够适度调控C/C复合材料的热膨胀系数,有效缓解基体与涂层间的热膨胀

失配问题，抑制涂层热应力开裂，进一步协同提升材料整体抗氧化烧蚀性能。如图 2 所示，根据不同表面涂层防护材料体系，当前常用的一体化改性 C/C 复合材料可分为：SiC 涂层复合超高温陶瓷基体、超高温碳/硼化物涂层复合超高温陶瓷基体以及超高温硅化物涂层复合超高温陶瓷基体。

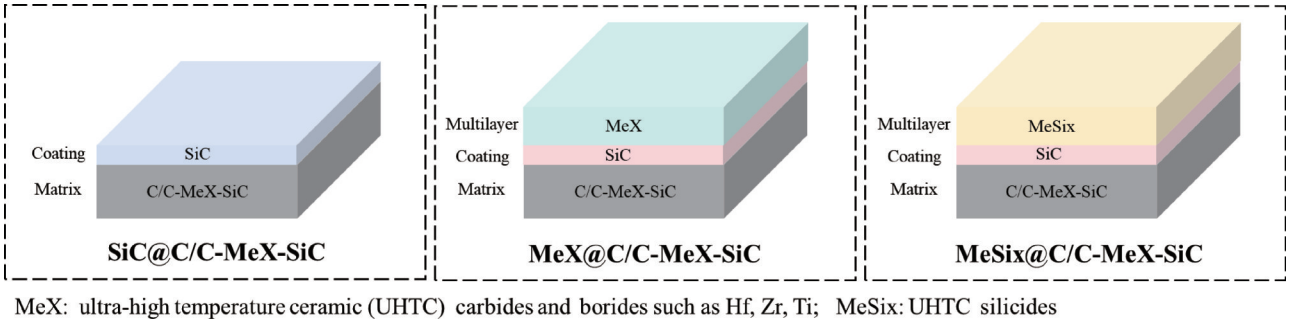


图 2 涂层-基体一体化改性 C/C 复合材料体系

Fig.2 Coating-matrix integrated modified C/C composite material system

2 涂层-基体一体化改性 C/C 复合材料的制备工艺

目前，一体化改性 C/C 复合材料的制备主要形成两种核心思路。第一种为分步制备思路，该方法遵循“先改性、后涂层”的分步实施原则。具体而言，首先通过 PIP、RMI、CVI 等成熟工艺，将 ZrC、ZrB_2 等超高温陶瓷组元均匀引入 C/C 复合材料基体内部，实现基体的陶瓷化改性，改善基体本身的抗氧化烧蚀性能；随后再采用 PC、CVD、SAPS 等涂层制备技术，在改性后的基体表面构筑致密的抗氧化烧蚀防护涂层，进一步提升材料表面抵御高温氧化、焰流冲刷与固体粒子侵蚀的能力。如图 3(a)～(c)所示[50-52]，其具体可分为 PIP 主导改性法、RMI 主导改性法和 CVI 主导改性法。该工艺可分别对基体与涂层进行独立优化，能够精准控制基体与涂层的成分结构，实现二者的均匀改性；但由于基体与涂层的制备过程相互独立，易存在界面结合强度偏低、结构服役稳定性不足等问题，影响材料的长期高温服役可靠性。

另一种为同步原位一体化制备思路，其核心是打破分步制备的割裂性，在超高温陶瓷对 C/C 基体进行改性同时，借助外延生长等机制，在基体表面同步形成与基体改性相匹配的超高温防护涂层，称为基体外延一步法(图 3(d))[18]。该制备思路可使涂层与基体在制备过程中实现成分的梯度过渡与结构的无缝衔接，所制得的一体化改性 C/C 复合材料，涂层与基体具有相同或相近的材料属性与晶体结构，界面结合紧密且无明显界面缺陷，能够有效避免分步制备中界面结合差的问题，显著提升材料整体的高温协同防护性能。但该方法对工艺条件的要求极为严苛，需精准调控温度、气氛等多个关键参数，以实现基体改性与涂层外延生长的同步进行，存在一体化工艺窗口窄、过程调控难度大等问题，且难以精准控制涂层厚度、基体组元组成等性质，限制了其规模化应用。

2.1 PIP 主导改性法

PIP 主导改性法首先通过 PIP 工艺将 SiC、超高温陶瓷相等均匀引入 C/C 复合材料基体内部，完成基体内部改性，再采取 PC、RMI、CVD 和 SAPS 等手段在改性基体表面构筑超高温陶瓷防护涂层。该工艺基体改性与涂层制备可分步独立调控，陶瓷组分分布可控性强，能够发挥 PIP 均匀改性基体的优势，工艺适配性广、可重复性好；但是分步制备易造成基体与涂层间成分、热物性突变，热膨胀匹配性较差，界面易产生残余应力，高温循环工况下易出现涂层开裂、界面脱粘等问题。

由于 SiC 具有优异的抗氧化以及与 C/C 复合材料良好的物理化学相容性，常被用作一体化改性体系中的关键涂层材料，以在材料表面形成致密的氧化防护层。Zhang 等[53]首先通过 PIP 工艺将 ZrB_2-SiC 陶瓷引入到 C/C 复合材料基体中，随后采取 PC 法在 C/C-ZrB_2-SiC 复合材料表面制备 SiC 涂层。等温静态氧化测试表明，Si/C 质量比 6∶0.5 制备的 SiC 涂层抗氧化性能最优，在 1500 ℃下可对 C/C 复合材料实现 100 h 长效防护，单位面积增重 7.75 $g\cdot cm^{-2}$。Liu 等[54]通过 PIP＋RMI 工艺制备了 SiC@C/C-ZrC-SiC 复合材料，该一体化改性的复合材料由 SiC 和少量 ZrC 组成的陶瓷涂层覆盖表面，而 SiC-ZrC 混合陶瓷部分嵌入基体孔隙中，并分布于碳纤维周围。2300 ℃、120 s 高温烧蚀测试后，复合材料质量烧蚀率与线烧蚀率分别为 0.0026 g/s、0.0037 mm/s。Tian 等[50,55]首先通过多次 PIP＋CVI 工艺将 ZrC 陶瓷引入到 SiCnw-C/C 基体中并沉积 PyC 循环致密化，最终反应熔渗 $ZrSi_2$ 制得

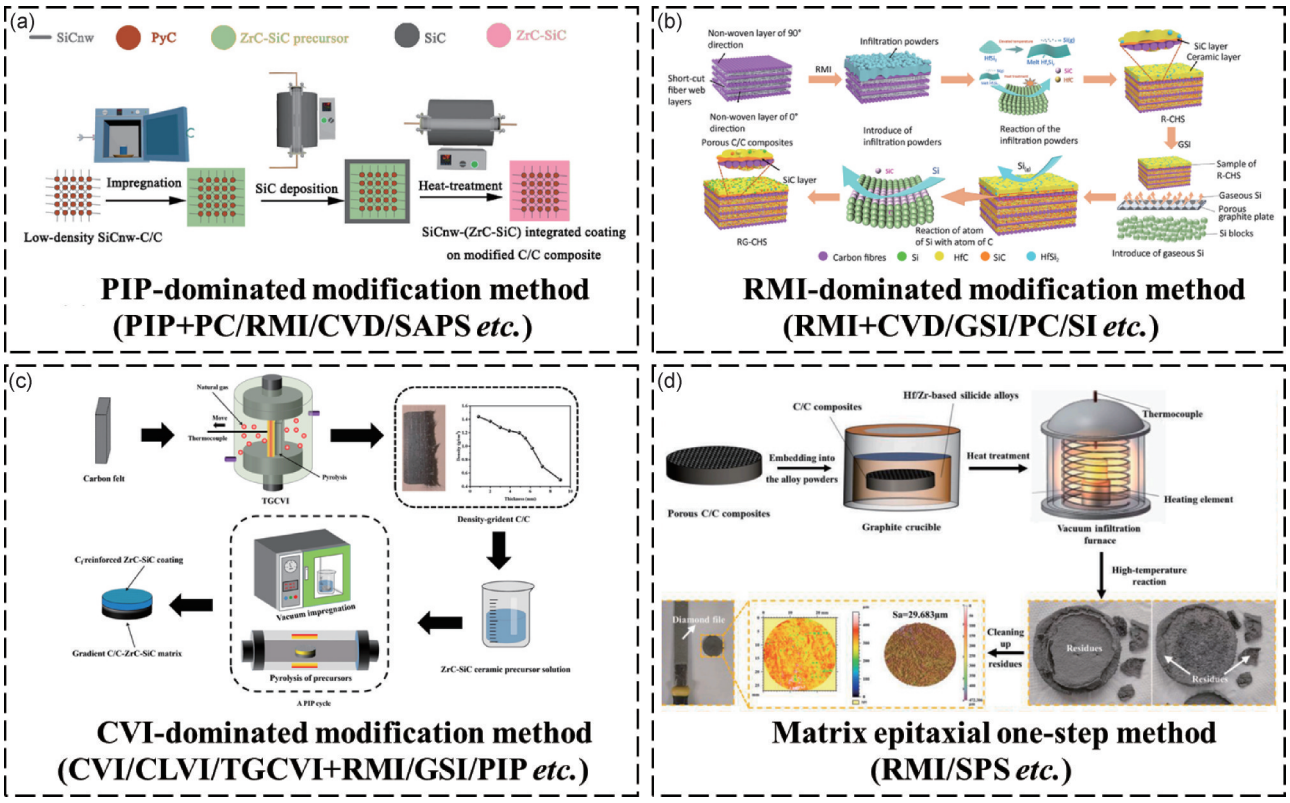


图 3　涂层-基体一体化改性 C/C 复合材料制备工艺

(a)PIP 主导改性法制备 SiCnw-ZrC-SiC@C/C-ZrC-SiC 复合材料[50]；(b)RMI 主导改性法制备 Si-HfC-$HfSi_2$/SiC@C/C-HfC-SiC 复合材料[51]；(c)CVI 主导改性法制备 Cf-ZrC-SiC@C/C-ZrC-SiC 复合材料[52]；(d)基体外延一步法制备(Hf, Zr)C/(Hf, Zr)Si_2/SiC@C/C-(Hf, Zr)C-SiC 复合材料[18]

Fig.3　Preparation process of coating-matrix integrated modified C/C composites

(a)preparation of SiCnw-ZrC-SiC@C/C-ZrC-SiC composites via PIP-dominated modification method[50]; (b)preparation of Si-HfC-$HfSi_2$/SiC@C/C-HfC-SiC composites via RMI-dominated modification method[51]; (c)preparation of Cf-ZrC-SiC@C/C-ZrC-SiC composites via CVI-dominated modification method[52]; (d) preparation of (Hf, Zr)C/(Hf, Zr)Si_2/SiC@C/C-(Hf,Zr)C-SiC composites by matrix epitaxial one-step method[18]

SiCnw-ZrC-SiC@C/C-ZrC-SiC 复合材料，与仅经基体改性的试样相比，一体化改性的复合材料在 60 s 氧乙炔烧蚀后的线烧蚀率和质量烧蚀率分别降低了 74.91% 和 60.34%。

尽管表面构造 SiC 涂层可以改善基体改性 C/C 复合材料的抗氧化烧蚀性能，但其在超过 1500 ℃超高温环境下性能迅速退化，难以满足长时抗氧化烧蚀要求。因此，在 SiC 基础上引入 ZrC、ZrB_2 等超高温陶瓷，构建多相、多层涂层体系，成为进一步提升涂层服役温度与抗氧化烧蚀性能的重要策略。除上述两步简便法之外，Xie 等[56]采用 PIP 工艺制备 ZrC 改性 C/C 复合材料，随后通过 SAPS+PC 复合工艺，在其表面构筑了 ZrC-SiC 外层与 SiC 内层的多层涂层，拉伸粘接测试表明，涂层与基体结合强度大于 10.65 MPa，实现紧密结合。经过 120 s 烧蚀后，ZrC-SiC/SiC@C/C-ZrC 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.28×10^{-3} mm/s 和 0.01×10^{-4} g/s。Xu 等[57]经 10～12 次 PIP 循环制备 C/C-ZrC-SiC 复合材料，再通过 PC 与真空等离子喷涂(vacuum plasma spraying，VPS)工艺制备 SiC/ZrB_2-SiC 双层涂层；2200 ℃电弧加热风洞测试 1000 s 后，试样质量烧蚀率与线烧蚀率分别为 -1.9×10^{-2} mg/(s·cm^2)和 2.9×10^{-5} mm/s。韩文波等[58]通过 CVI+PIP 工艺在低密度 C/C 复合材料内制备 C/C-SiC-ZrB_2基体，再采用 PC-SP-PC 三步工艺制备 SiC/ZrB_2-SiC/SiC 复合涂层；2027 ℃电弧风洞测试 1000 s 后，氧化层形成多孔 ZrO_2-SiO_2外层与致密 SiO_2 内层，线烧蚀率为 9.37×10^{-4} mm/s。张强等[59]通过 PIP 制备 C/C-SiC 复合材料，采用料浆涂刷与高温烧结工艺在其表面制备 ZrB_2-SiC 复相涂层，所得 ZrB_2-SiC@C/C-SiC 复合材料的拉伸强度、弯曲强度及剪切强度分别为 147、355 MPa 和 21.9 MPa。热流密度 3200 kW/m^{2}氧乙炔烧蚀 600 s 后，试样线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.001 mm/s 和 0.0006 g/s。

2.2 RMI主导改性法

RMI主导改性法首先通过RMI将超高温陶瓷组元引入C/C复合材料基体，实现基体抗烧蚀性能的提升，随后借助CVD、GSI、PC等工艺在改性基体表面制备致密抗烧蚀涂层，构建一体化防护体系。该复合工艺可发挥RMI工艺制备效率高的优势，快速获得高致密性改性基体，且后续涂层制备工艺选择灵活，能根据服役需求适配不同类型的防护涂层，整体制备成本相对较低，易于实现规模化生产；但是分步制备过程中，基体与涂层的成分、热物性存在一定差异，易形成界面结构突变，导致界面结合强度不足，且RMI工艺本身易残留游离金属相，熔渗后表面成分复杂，可能引发涂层与基体的热膨胀失配，在高温循环或烧蚀工况下易出现涂层开裂、界面脱粘等问题，影响材料长期服役稳定性。

Liu等[60-61]先采用RMI工艺将HfC-SiC陶瓷相引入C/C基体，再通过CVD沉积SiC/PyC双层涂层，制备出带有原位HfC/$HfSi_2$/SiC防护涂层的C/C-HfC-SiC复合材料。结果表明，引入PyC中间层后试样弯曲强度可达220 MPa，较无PyC层试样提升40.13%；高温烧蚀40 s后，线烧蚀率由5.95 μm/s降至−4.6 μm/s[60]；等离子体风洞测试下线烧蚀率仅为0.41 μm/s[61]。另有研究通过RMI结合GSI技术，成功制备出原位生成的Si-HfC-$HfSi_2$抗烧蚀层和SiC抗氧化层的HfC-SiC改性C/C复合材料[51]。1500 ℃等温氧化200 min后，材料表面氧化膜结构保持完整。经GSI改性后，复合材料质量烧蚀率与线烧蚀率分别由1.31 mg/s、7.36 mm/s降至0.12 mg/s、0.22 mm/s，抗烧蚀性能显著提升。

Ma等[62]结合RMI与梯度包埋工艺，按距C/C基体远近梯度布置不同组分粉料，成功制备La掺杂ZrC-SiC-$ZrSi_2$涂层改性C/C-ZrC-SiC复合材料。经120 s氧乙炔烧蚀测试，其质量烧蚀率与线烧蚀率分别为（−0.62 ± 0.15）mg/s、（−2.42 ± 0.24）μm/s。Kou等[63]以$HfSi_2$-$ZrSi_2$混合合金为原料，结合SI+RMI工艺成功制备涂层-基体一体化改性C/C-SiC-HfC-ZrC复合材料。材料表层形成硼硅酸盐玻璃防护层，内部生成与基体连续过渡的原位(Hf,Zr)C-(Hf,Zr)Si_2-SiC复合涂层。在热流密度为5.0 MW/m^2、气压为7.0 kPa的等离子体风洞工况下，材料的线烧蚀率为-2.30×10^{-3} mm/s，质量烧蚀率为4.90×10^{-4} g/s，展现出优异的抗烧蚀性能。

2.3 CVI主导改性法

CVI主导改性法首先通过CVI、化学气液相渗透(CLVI)、热梯度化学气相渗透(TGCVI)等沉积手段，将陶瓷组元均匀沉积于C/C复合材料内部，完成基体的初步改性与致密化，随后辅助以RMI、PIP、GSI或其他表面改性技术，实现C/C复合材料的一体化改性。CVI类沉积工艺可在低温下实现陶瓷相的均匀沉积，能有效保护碳纤维不受损伤，且改性后基体成分均匀、孔隙结构可控，与后续辅助改性技术协同性好，可精准调控材料的微观结构与高温性能，适用于制备高性能、复杂异形构件；但是CVI类工艺本身制备周期冗长、沉积效率偏低，导致整体制备成本较高，且后续辅助改性工艺与前期CVI沉积改性的工艺参数匹配难度较大，若调控不当易造成基体内部产生残余应力，或出现界面结合不均等问题，一定程度上限制了其规模化工程应用。

Cao等[64]先采用CLVI技术沉积低密度C/C-ZrC-SiC复合材料，再通过RMI熔渗$ZrSi_2$，制备出ZrC-SiC@C/C-ZrC-SiC一体化改性复合材料。经过3次30 s循环烧蚀测试后，材料实现近零烧蚀速率。另有研究通过CLVI+GSI工艺制备SiC@SiCnws-C/C-HfC-SiC复合材料[65]，结果显示预制体内纤维表面形成连续薄SiC层，孔隙中形成互联SiCnws网络，材料弯曲强度达104.33 MPa。Zhong等[66]采用TGCVI与PIP工艺，制备出ZrC-SiC复合陶瓷含量沿深度递减的梯度ZrC-SiC@C/C-ZrC-SiC复合材料，该梯度结构可有效缓解陶瓷与C/C基体的热失配；经过2次40 s烧蚀后，材料线烧蚀率仅为−2.12 μm/s。表面高陶瓷含量可减缓基体升温速率、缓解热蚀刻效应，表面低C/C含量可使烧蚀中心形成致密ZrO_2结构以承受高热应力。此外，向涂层中引入碳纤维(Cf)可显著提升涂层与基体结合强度，Cf-ZrC-SiC@C/C-ZrC-SiC复合材料长期抗烧蚀性能优异[52]，经过3次40 s循环烧蚀后的线烧蚀率为−0.64 μm/s，7次40 s循环烧蚀后为烧蚀率为2.40 μm/s。

2.4 基体外延一步法

除上述PIP、RMI、CVI主导的多步一体化改性C/C复合材料外，基体外延一步法作为新型一体化改性思路，凭借其工艺简化、界面结合紧密等优势，逐步成为研究热点。该方法摒弃多步工艺的割裂性，以低密度C/C复合材料为基体，基于原位外延生长机制，在进行基体陶瓷改性的同时，同步实现表面防护涂层的制备，无需额外后续涂层工艺；可实现基体与涂层的无缝衔接，有效规避多步工艺中界面结合薄弱、热膨胀失配等问题。其核心特点是利用基体表面的活性位点，诱导超高温陶瓷相原位形核与外延生长，使涂层与基体形成统一的物相体系，显著提升材料整体的高温抗氧化烧蚀性能与服役稳定性，但该方法对温

度等工艺参数调控要求极高，目前仍存在外延生长均匀性不足、难以适配复杂异形构件等技术瓶颈，有待进一步优化完善。

Kou 等[67]采用 RMI 工艺，以 Hf-Si 合金粉末为原料，一步完成涂层与基体的同步改性，制得以网状 $HfSi_2$ 为骨架的 $HfSi_2$/HfC/SiC 多相涂层原位包覆 C/HfC-SiC 复合材料。120 s 氧乙炔烧蚀后，线烧蚀率和质量烧蚀率分别为（−2.33 ± 0.14）μm /s 和（−0.06 ± 0.03）mg/（s·cm^2）。此外，通过调控 $ZrSi_2$ 与 $HfSi_2$-$ZrSi_2$ 混合合金粉料的摩尔比，制得多种 Hf/Zr 基多相涂层/基体改性 C/C 复合材料[18]；其原位形成的网状硅化物合金骨架涂层具有良好连续性，且与基体结合紧密。Zhao 等[68]采用非包埋反应熔渗法，成功制备 Hf-Si 基涂层-基体一体化改性 C/C 复合材料。微观结构分析表明，涂层和基体主要由 HfC、SiC 及 $HfSi_2$ 相构成，二者通过化学反应形成紧密结合界面。基体致密度及组分沿渗透方向呈梯度分布，靠近入渗端孔隙致密、以 HfC-$HfSi_2$ 为主，远离入渗端孔隙较多、以 SiC 与 Si-$HfSi_2$ 共晶组织为主，表面涂层形成连续致密，主要由外层 SiC 与内层 HfC-$HfSi_2$-SiC 组成。

孙威[69]以锆粉、硅粉为热蒸镀原料，在 2100～2400 ℃下将其蒸镀至 C/C 基体表面，通过原位反应制备出 ZrC/SiC-C/C 复合材料。该高温热蒸镀工艺结合原位反应，在 C/C 表面沉积 ZrC 和 SiC 陶瓷涂层，涂层与基体形成牢固化学结合，且陶瓷相渗透至基体内部，形成“钉扎”及机械啮合结构，有效提升了涂层与基体的结合强度及抗热震性能。张雨雷[70]将两种不同粉料分层铺设于低密度 C/C 表面，内层熔渗粉料用于基体改性，外层涂层粉料用于原位生成防护涂层。随后通过放电等离子烧结（spark plasma sintering，SPS）工艺，在真空环境下加压，使硅化物合金熔体在熔盐辅助下渗入 C/C 基体并生成碳化物，同时外层粉料原位转化为致密陶瓷涂层，借助 SPS 技术一步实现了基体改性与涂层原位生成。该工艺可通过调控粉料质量控制涂层厚度，并利用熔融渗透与界面机械咬合实现涂层与改性基体的强界面结合。

3　涂层-基体一体化改性 C/C 复合材料的热防护性能及机理

涂层-基体一体化改性 C/C 复合材料凭借基体内部陶瓷相的阻氧作用与表面致密涂层的屏障效应，在超高温热防护领域具备广阔应用前景，其高温服役性能主要体现在抗氧化与抗烧蚀两大核心方面。本节分别从抗氧化性能、抗烧蚀性能入手，系统梳理一体化改性 C/C 复合材料在高温氧化、高低温热循环、氧乙炔烧蚀及等离子体风洞等工况下的热防护研究，并深入剖析其微观防护作用机理。

3.1　抗氧化性能与机理

相较于单一表面涂层或纯基体改性 C/C 复合材料，涂层-基体一体化结构可通过表层致密氧化膜阻隔氧化介质、基体内部陶瓷相逐级耗氧防护以及调控热膨胀匹配性抑制涂层开裂等协同机制，显著提升材料高温抗氧化能力。不同制备工艺、陶瓷组分及配比的一体化改性 C/C 复合材料，在不同氧化测试条件下的保温时长、质量变化、力学性能保留率及微观氧化形貌等方面存在明显差异。为直观对比不同体系材料的高温抗氧化性能，表 1[51,53,71-77]汇总了现有一体化改性 C/C 复合材料的高温氧化实验条件与性能参数。

目前，一体化改性 C/C 复合材料的抗氧化体系以 SiC 涂层为主。在传统 SiC 涂层基础上，预氧化处理、纳米掺杂等改性策略被广泛用于改善涂层与基体之间的界面结合，进而提升防护性能。Zhang 等[53]调控 SiC 涂层 Si/C 质量比发现，配比 6∶0.5 所制备的 SiC@C/C-ZrB_2-SiC 复合材料，在 1773 K 下可长效防护 C/C 基体达 100 h，依靠生成致密 SiO_2 玻璃相阻隔氧扩散，单位面积增重仅 7.75 g/cm^2。Zhuang 等[71]在沉积 SiC 涂层前对 C/C-ZrC-SiC 复合材料进行预氧化处理，在界面构筑机械互锁过渡层，经室温至 1773 K 12 次热循环测试后，质量损失降幅达 52.5%。另有研究将碳纳米管引入 SiC 涂层以实现强韧化改性[72]：涂层硬度与弹性模量分别提升 26.37%、28.23%，界面结合强度提高 53.31%；在 1773 K 与室温间经历 15 次热循环测试后，复合材料质量损失由 5.98% 降至 1.98%。Fu 等[72]采用 ICVD+CVD 工艺，在 C/C-ZrC-SiC 表面制备碳纳米管增强 SiC 涂层，碳纳米管通过拔出、桥接及裂纹偏转等纳米增韧机制，显著改善 SiC 涂层韧性、界面结合强度与抗热震性能。

此外，将 Si、B、Mo 等元素引入 SiC 涂层防护体系，利用其氧化产物调控 SiO_2 基玻璃膜在宽温域的黏度与流动性，借助玻璃相的氧化自愈合效应，进一步提升一体化改性 C/C 复合材料的长时抗氧化性能与高温服役可靠性。如图 4(a)所示，Shi 等[74]采用真空浸渍结合 GSI 技术制备 SiC-Si@C/C-SiC-Si 复合材料，并在 1300～1700 ℃宽温域内评估其静态氧化性能；结果显示，该复合材料在 1300、1500 ℃下服役寿命均超过 502 h，1700 ℃下可达 149 h，且氧化后仍保持完整承载结构，弯曲强度维持在原始值的 54% 以上（196 MPa）。Zhang 等[76]在 C/C-SiC-HfB_2 基体表面，分别采用 GSI 与 LSI 工艺制备 SiC-HfB_2-$MoSi_2$ 涂层；

表 1 一体化改性 C/C 复合材料抗氧化性能汇总

Table 1 Summary of oxidation resistance of coating-matrix integrated modified C/C composites

Material composition	Fabrication process	Oxidation condition	Service life (mass change)	Mechanical property	Ref.
SiC@C/C-ZrB_2-SiC	PIP+PC	1500 ℃ SO	100 h (7.75 g·cm^{-2})		[53]
SiC@C/C-ZrC-SiC	PIP+CVD	1500 ℃ TC	12 cycles (−3.02%)	CA: 4.0 N	[71]
CNTs-SiC@C/C-ZrC-SiC	PIP+CVD	1500 ℃ TC	15 cycles (−1.98%)	CEM: 407.43 GPa	[72]
SiC@C/C-ZrC-ZrB_2-SiC	PIP+CVD	1600 ℃ WT	21 h broken		[73]
SiC-Si@C/C-SiC-Si	VI+GSI	1300 ℃ SO	502 h (−0.15%)	FS: 196 MPa	[74]
		1500 ℃ SO	502 h (0.37%)		
		1700 ℃ SO	149 h (−1.06%)		
SiC@C/C-SiC	SI+CVR	1500 ℃ SO	300 h (8.07 mg/cm^2, −2.2%)		[75]
Si-HfC-$HfSi_2$SiC@C/C-HfC-SiC	RMI+GSI	1500 ℃ SO	200 min (more than 40%)		[51]
SiC-HfB_2-$MoSi_2$@C/C-SiC-HfB_2	VI+GSI	1700 ℃ SO	78 h (1.67%, GSI);	FS: ≈60 MPa (GSI);	[76]
	LSI		34 h (3.19%, LSI)	≈82 MPa (LSI)	
SiC-HfB_2/SiC-HfB_2-$MoSi_2$/PyC@C/C-SiC-HfB_2	CVI+SI+GSI	1700 ℃ TC	20 cycles (0.45%)	FS: (86.33 ± 2.15) MPa	[77]
		1700 ℃ SO	274 h (−0.83%)		

Note: SO-static oxidation; TC-thermal cycling; WT-wind tunnel; VI-vacuum impregnation; CVR-chemical vapor reaction; FS-flexural strength; CA-coating adhesion ; CEM-coating elastic modulus

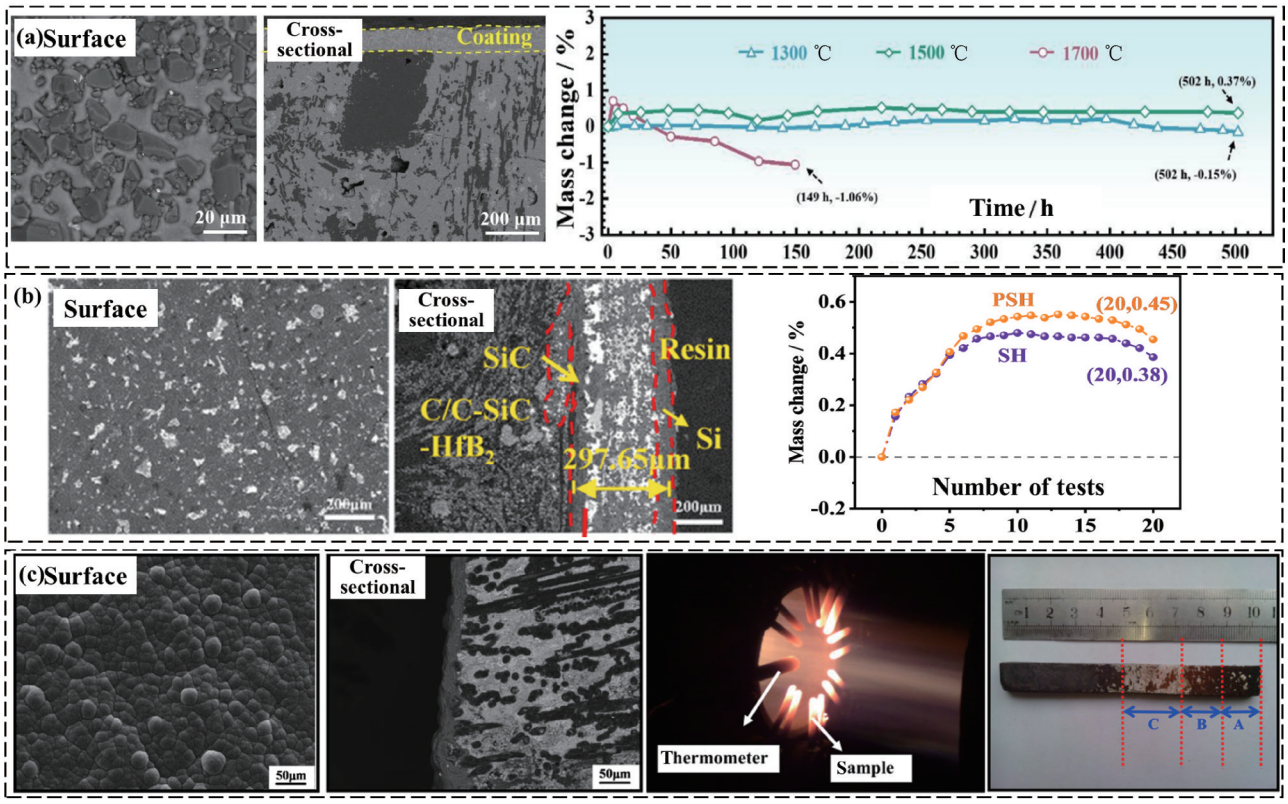


图 4 涂层-基体一体化改性 C/C 复合材料的抗氧化性能

(a)SiC-Si@C/C-SiC-Si 复合材料表面、截面形貌及 1300~1700 ℃静态氧化测试质量变化曲线[74]; (b)SiC-HfB_2/SiC-HfB_2-$MoSi_2$/PyC@C/C-SiC-HfB_2 复合材料表面、截面形貌及室温至 1700 ℃热震测试质量变化曲线[77]; (c)SiC@C/C-ZrC-ZrB_2-SiC 复合材料表面、截面形貌及 1600 ℃风洞测试装置与试样宏观形貌[73]

Fig.4 Oxidation resistance of coating-matrix integrated modified C/C composites

(a)surface, cross-sectional morphologies and mass change curves of SiC-Si@C/C-SiC-Si composites during SO tests at 1300-1700 ℃[74]; (b)surface, cross-sectional morphologies and mass change curves of SiC-HfB_2/SiC-HfB_2-$MoSi_2$/PyC@C/C-SiC-HfB_2 composites during TC tests from R.T.-1700 ℃[77]; (c)surface, cross-sectional morphologies of SiC@C/C-ZrC-ZrB_2-SiC composites, as well as the 1600 ℃ WT test device and macro-morphology[73]

对比发现，GSI涂层结构更致密均匀，而LSI涂层底层较薄且存在缺陷，该形貌差异源于硅液流动过程中涂层内陶瓷组分的重新排列。1700 ℃静态氧化条件下，GSI涂层可对基体实现78 h长效防护，质量损失仅1.67%，抗氧化性能优异；而LSI涂层氧化34 h后质量损失已达3.19%。

为模拟空天飞行器反复穿越大气层导致的剧烈温度骤升骤降工况，考核C/C复合材料及防护涂层抗热冲击、抗开裂与界面结合稳定性，充分检验其在快速冷热循环下的长时服役可靠性，Li等[77]通过CVI+SI+GSI复合工艺，制备SiC-HfB_2/SiC-HfB_2-$MoSi_2$/PyC@C/C-SiC-HfB_2复合材料。经20次室温至1700 ℃热震测试后，材料质量增加0.45%（图4(b)），涂层未脱落，基体未产生裂纹；1700 ℃等温氧化274 h后，质量损失仅0.83%，其优异抗氧化性能源于表面形成的稳定Hf-Si-O玻璃防护层。为进一步模拟真实发动机燃烧室、喷管及飞行器气动加热耦合燃气冲刷极端服役环境，直观表征C/C复合材料及防护涂层的抗氧化/抗冲刷能力，验证一体化改性工艺的实际防护效果，Zhang等[73]采用CVD工艺在C/C-ZrC-ZrB_2-SiC复合材料表面制备SiC涂层，在1600 ℃风洞环境中对比研究C/C、SiC@C/C及SiC@C/C-ZrC-ZrB_2-SiC试样的氧化行为。如图4(c)所示，一体化改性试样在风洞环境中暴露21 h后发生断裂，SiC涂层失效源于热膨胀系数差异引发的局部应力集中，进而产生裂纹与孔洞。但由于ZrC、ZrB_2、SiC等陶瓷组元的引入，即便SiC涂层失效，C/C-ZrC-ZrB_2-SiC复合材料仍可在一定时间内耐受氧化侵蚀。可见，涂层技术与基体改性的协同结合，可有效提升C/C复合材料在复杂高温工况下的服役稳定性。

3.2　抗烧蚀性能与机理

抗烧蚀性能是一体化改性C/C复合材料在极端高温强热流工况下服役的核心指标，其性能优劣主要取决于材料的组分构成、微观结构及制备工艺，常用评价参数包括线烧蚀率、质量烧蚀率，以及烧蚀后材料的结构完整性与力学性能保留率。目前，针对一体化改性C/C复合材料的抗烧蚀测试，主要采用氧乙炔烧蚀、等离子烧蚀以及电弧风洞测试等主流方式，不同制备体系、工艺参数的材料，其抗烧蚀性能存在显著差异。为系统对比各类一体化改性C/C复合材料的抗烧蚀能力，明确不同体系的性能优势与短板，本文汇总了现有一体化改性C/C复合材料的抗烧蚀实验条件与核心性能数据，具体如表2[18,50-52,54-68,78-93]所示。

表2　一体化改性C/C复合材料抗烧蚀性能汇总

Table 2　Summary of ablation resistance of coating-matrix integrated modified C/C composites

Material composition	Fabrication process	Ablation condition	Linear ablation rate/($\mu m \cdot s^{-1}$)	Mass ablation rate/($mg \cdot s^{-1}$)	Mechanical property/MPa	Ref.
SiC/PyC@C/C-HfC-SiC	RMI+CVD	Ar-O_2-Al_2O_3 PA 40 s	−4.6	−0.38	FS:220	[60]
SiC/PyC@C/C-HfC-SiC	RMI+CVD	PWT	0.41			[61]
		LA	8.24			
SiC@SiCnws-C/C-HfC-SiC	CLVI+GSI	OA 1928 ℃ 60 s	4.83	0.26	FS:104.33	[65]
Si-SiC@SiCnws/PyC-C/C-HfC-SiC	FBCVI+GSI	OA 1885 ℃ 60 s	1.02	0.25	FS:138.34	[78]
SiC@C/C-ZrB_2-SiC	VI+CVD	OA 1858 ℃ 60 s	2.01	0.96		[79]
SiC@C/C-SiC-ZrC	PIP+RMI	PA 2300 ℃ 120 s	3.7	2.6		[54]
SiCnws-ZrC-SiC@C/C-ZrC-SiC	PIP+RMI	OA 2300 ℃ 60 s	0.67	0.46		[80]
SiCnws-ZrC-SiC@C/C-ZrC-SiC(Zr:Si=5:1)	PIP+CVD	OA 2300 ℃ 60 s	0.95	0.47		[55]
SiCnws-ZrC-SiC@C/C-ZrC-SiC	PIP+CVD	OA 2300 ℃ 240 s		0.34		[50]
		OA 2300 ℃ 600 s		0.60		
SiC/ZrB_2-SiC@C/C-ZrC-SiC	SI+LSI	OA 2100 ℃ 90 s	1.0	−0.11	CA:4.75	[81]
SiCnw/PyC core-shell-ZrB_2-ZrC@C/C-ZrB_2-ZrC-SiC	SAPS+PIP	OA 2400 ℃ 30 s	−0.9 ± 0.5	−0.3 ± 0.6		[82]
ZrC-SiC@C/C-ZrC-SiC	CLVI+RMI	OA 2525 ℃ 3×30 s	−0.38	−0.47		[64]
ZrC-SiC@C/C-ZrC-SiC	TGCVI+PIP	OA 2500 ℃ 2×40 s	−2.12			[66]
Cf-ZrC-SiC@C/C-ZrC-SiC	TGCVI+PIP	OA 2500 ℃ 3×40 s	−0.64	−0.22		[52]
		OA 2500 ℃ 7×40 s	2.40	0.31		
(Zr-Ti)C-SiC-Si/SiC-Si@C/C-SiC-TiC	PIP+SI+GSI	OA 1700 ℃ 2400 s	0.763	0.143		[83]
ZrC-SiC@C/C-SiC-ZrC	PIP+RMI	PA 2300 ℃ 120 s	4.8	4.5		[84]

续表2

Material composition	Fabrication process	Ablation condition	Linear ablation rate/(μm·s^{-1})	Mass ablation rate/(mg·s^{-1})	Mechanical property/MPa	Ref.
ZrC-SiC/SiC@C/C-ZrC	PIP+SAPS+PC	OA 4.2 MW/m^2 120 s	0.28	0.001	CA:10.65	[56]
SiC/ZrB_2-SiC/SiC@C/C-SiC-ZrB_2	PIP+PC+SI+PC	PWT 2027 ℃ 1000 s	0.937			[58]
ZrB_2-SiC@C/C-SiC	PIP+SI+HT	OA 3200 kW/m^2 600 s	1	0.6	TS:147 FS:355 SS:21.9	[59]
SiC/ZrB_2-SiC@C/C-ZrB_2-SiC	SI+PIP	OA 2400 ℃ 300 s	2.58	1.16		[85]
ZrB_2-SiC/SiC@C/C-ZrC-SiC	PIP+PC+VPS	PWT 2200 ℃ 1000 s	0.029	−0.019 mg·s^{-1}·cm^{-2}		[57]
Si-HfC-$HfSi_2$/SiC@C/C-HfC-SiC	RMI+GSI	PA 4.9 MW/m^2 240 s	−0.22	0.12		[51]
Si-HfC-$HfSi_2$/SiC@C/C-HfC-SiC	RMI+GSI	OA 2440 ℃ 40 s	−3.48	3.76	FS:141.4 ± 2.4	[86]
$HfSi_2$/HfC/SiC@C/HfC-SiC	RMI	OA 4.186 MW/m^2 120 s	−2.33 ± 0.14	(−0.06±0.03) mg·s^{-1}·cm^{-2}		[67]
(Hf, Zr)C/(Hf, Zr)Si_2/SiC @ C/C-(Hf, Zr)C-SiC	RMI	OA 4.186 MW/m^2 120 s	2.29			[18]
(Hf, Zr)C/(Hf, Zr)Si_2/SiC @C/C-SiC-HfC-ZrC	RMI+SI	PWT 2583 ℃ 600 s	−2.3	0.49		[63]
$HfSi_2$/$HfSi_2$-HfO_2@C/C-SiC-ZrC	RMI	OA 2.38 MW/m^2 120 s	−0.99 ± 0.07	−0.5 ± 0.05		[87]
Y-doped ZrC-SiC-$ZrSi_2$/SiC@C/C-SiC-ZrC	RMI	OA 2.38 MW/m^2 120 s	−1.28 ± 0.11	−0.88 ± 0.11		[88]
ZrC-SiC-$MoSi_2$@C/C-SiC-ZrC	SI	OA 60 s O1.512 L/s; Ace1.116 L/s	2			[89]
SiC/HfC-$HfSi_2$-SiC@C/C-HfC-$HfSi_2$	RMI	OA ＞2500 ℃ 3540 s	0.118	0.628		[68]
YSi_2-doped ZrC-SiC-$ZrSi_2$@C/C-SiC-ZrC	RMI	OA 2.38 MW/m^2, 120 s	−2.50±0.14	(−1.30±0.11) mg·s^{-1}·cm^{-2}		[90]
		OA 4.18 MW/m^2, 30 s	−4.27±0.25	(−2.57±0.18) mg·s^{-1}·cm^{-2}		
La-doped ZrC-SiC-$ZrSi_2$@C/C-SiC-ZrC	RMI+PC	OA 2.38 MW/m^2 120 s	−2.42 ± 0.24	−0.62 ± 0.15		[62]
(Hf, Zr, Ti)C-(Hf, Zr, Ti)Si_2@C/(Hf, Zr, Ti)C-(Ti, Zr, Hf)$_2SiC_2$-SiC	RMI	OA 2.38 MW/m^2 60 s	−2.13 ± 0.91	−0.97 ± 0.01	FS:225±5.93	[91]
$Zr_{0.8}Ti_{0.2}C_{0.74}B_{0.26}$@C/C- $Zr_{0.8}Ti_{0.2}C_{0.74}B_{0.26}$	RMI+PC	OA 2500 ℃ 60 s	3.5	0.14 mg·s^{-1}·cm^{-2}		[92]
PR@C/C-PR	CVI+PIC	OA 2.38 MW/m^2 60 s	1.66 (*XY*), 1.14 (*Z*)		FS: 269.3(*XY*); 52.6(*Z*)	[93]

Note: OA-oxyacetylene ablation; PA- plasma ablation; PWT: plasma wind tunnel; LA: laser ablation; FS- flexural strength; TS- tensile strength; SS- shear strength; CA- coating adhesion; PIC- precursor impregnation and curing

3.2.1 SiC涂层复合超高温陶瓷基体改性C/C复合材料

SiC涂层是C/C复合材料最常用的热防护涂层，具有熔点高、高温化学稳定性好、力学性能优异等特点，且与C/C基体热膨胀系数匹配性良好，高温氧化后可生成致密玻璃相。在有氧烧蚀环境中，可有效隔绝高温燃气与基体接触，抵御高速气流的机械冲刷和烧蚀破坏，显著降低C/C复合材料的线烧蚀率与质量

烧蚀率，加之制备工艺灵活、易于实现涂层-基体一体化结构调控，因而得到广泛研究与应用。Liu 等[54]采用 PIP+RMI 工艺制备 SiC@C/C-ZrC-SiC 一体化复合材料，材料表面包覆 SiC 为主、含少量 ZrC 的陶瓷涂层，SiC-ZrC 复相陶瓷渗入基体孔隙并均匀分布于碳纤维周边。经 2300 ℃、120 s 高温烧蚀后，复合材料质量烧蚀率与线烧蚀率分别为 0.0026 g/s、0.0037 mm/s；优异抗烧蚀性能源于烧蚀过程中生成含 SiC、ZrO_2 的连续熔融 SiO_2 相，可有效封堵材料内部孔隙。

为进一步改善 SiC 涂层与基体的界面结合及高温防护性能，Liu 等[60-61]制备了 SiC/PyC 双层涂层改性 C/C-HfC-SiC 复合材料。PyC 中间层可降低材料孔隙率与表面粗糙度，显著增强 SiC 外层与基体的界面结合强度，使材料弯曲强度达 220 MPa，较无 PyC 试样提升 40.13%。经 Ar-O_2-Al_2O_3 等离子烧蚀 40 s 后，线烧蚀率由 5.95 μm/s 降至 −4.6 μm/s[60]；在热流密度 63.7 MW/m² 激光烧蚀 40 s 下线烧蚀率为 8.24 μm/s（图 5(a)），等离子风洞考核 2300 s 后线烧蚀率仅 0.41 μm/s[61]。其防护机制在于烧蚀过程中形成高熔点 HfO_2 骨架，辅以低熔点 $HfSiO_4$ 相与 SiO_2 液相协同铺展，同时组分挥发可带走大量热量，进一步弱化烧蚀损伤。此外，如图 5(b)所示，Cao 等[65]将 SiCnws 引入 C/C-HfC-SiC 基体，并通过 GSI 工艺在表面制备硅基 SiC 防护涂层。氧乙炔烧蚀测试表明，其线烧蚀率与质量烧蚀率分别为 1.02 μm/s、0.25 mg/s[78]。交织互联的 SiCnws 网络可优化热传导路径，抑制 SiC 活性氧

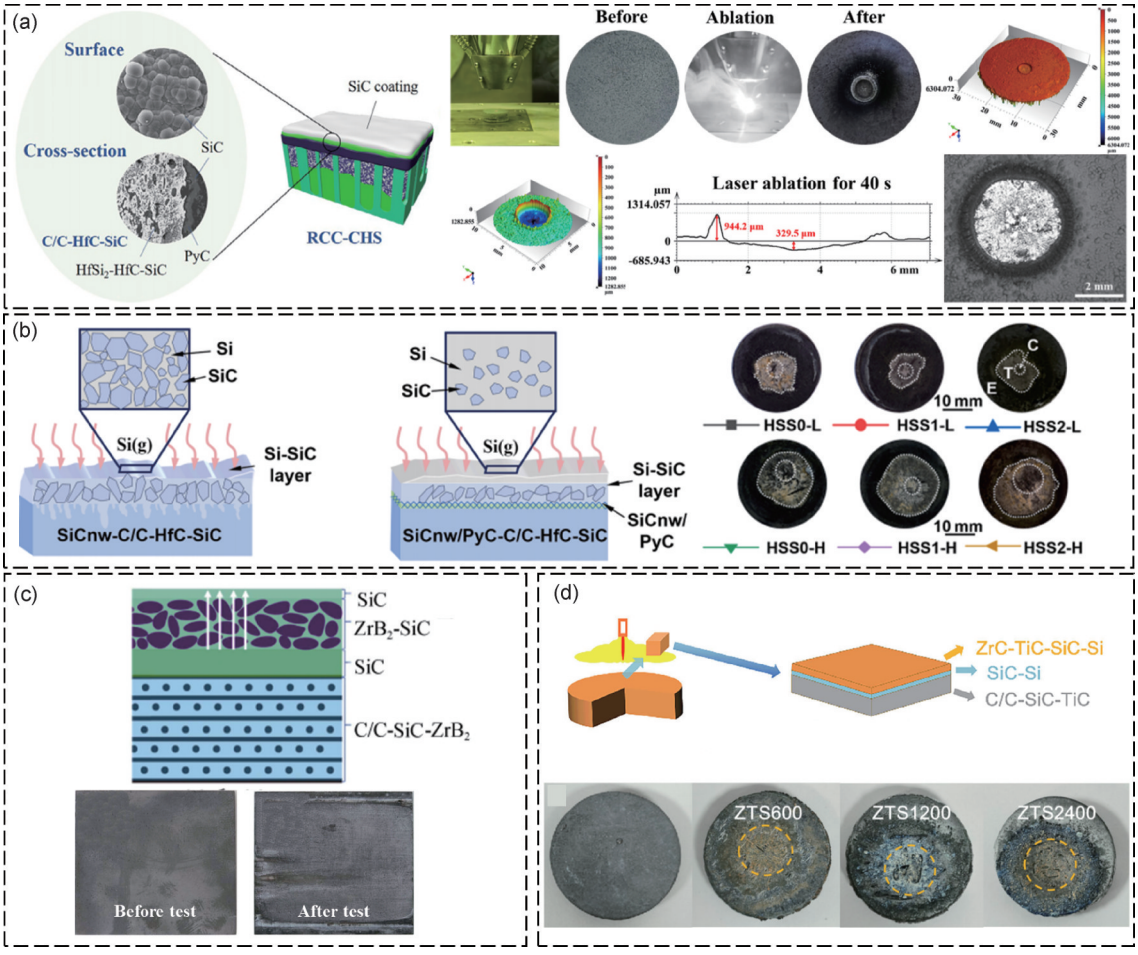


图 5　SiC 涂层及超高温碳/硼化物涂层-基体一体化改性 C/C 复合材料的抗烧蚀性能

(a)SiC/PyC@C/C-HfC-SiC 复合材料结构示意图及激光烧蚀测试宏观形貌[61]；(b)Si-SiC@SiCnw/PyC-C/C-HfC-SiC 复合材料结构示意图及氧乙炔烧蚀测试宏观形貌[65]；(c)SiC/ZrB_2-SiC/SiC@C/C-SiC-ZrB_2 复合材料结构示意图及电弧风洞测试宏观形貌[58]；(d)(Zr-Ti)C-SiC-Si/SiC-Si@C/C-SiC-TiC 复合材料结构示意图及氧乙炔烧蚀测试宏观形貌[83]

Fig.5　Ablation resistance of C/C composites modified by SiC coating and ultra-high temperature carbon/boride coating-matrix integration

(a)schematic diagram of SiC/PyC@C/C-HfC-SiC composite structure and macro-morphology of LA test[61]; (b)schematic diagram of Si-SiC@SiCnw/PyC-C/C-HfC-SiC composite structure and macro-morphology of OA test[65]; (c)schematic diagram of SiC/ZrB_2-SiC/SiC@C/C-SiC-ZrB_2 composite structure and macro-morphology of PWT test[58]; (d) schematic diagram of (Zr-Ti)C-SiC-Si/SiC-Si@C/C-SiC-TiC composite structure and macro-morphology of OA test[83]

化与SiO_2高温挥发，促进表面生成致密稳定的HfO_2-SiO_2复合氧化层，显著提升材料抗烧蚀能力。

3.2.2 超高温碳/硼化物涂层复合超高温陶瓷基体改性C/C复合材料

为弥补单一SiC涂层的防护短板，研究学者将ZrC、ZrB_2等超高温金属碳化物、硼化物引入体系，通过协同改性显著提升C/C复合材料的高温抗氧化烧蚀性能。Liu等[84]采用PIP结合RMI工艺制备ZrC-SiC@C/C-ZrC-SiC复合材料，2300 ℃氧乙炔烧蚀120 s后，因表面形成致密ZrO_2-SiO_2-SiC复合相，展现出近零烧蚀的优异防护性能。Tian等[80]通过引入SiCnws增强ZrC-SiC@C/C-ZrC-SiC复合材料，有效提升了涂层与基体的界面结合强度。烧蚀过程中可形成连续熔融SiO_2与ZrO_2氧化层，能有效阻隔氧气与热量侵入，系统性提升材料抗烧蚀能力。进一步调控前驱体比例发现，当ZrC/SiC=5∶1(质量比)时，材料质量烧蚀率与线烧蚀率分别为0.47 mg/s和0.95 μm/s，展现出最优整体抗烧蚀性能[55]。研究表明，较高的ZrC含量与更均匀的相分布，可使ZrO_2保持固态，形成更致密坚固的氧化层，显著提升C/C复合材料的抗烧蚀能力。

Xu等[57]制备的ZrB_2-SiC/SiC@C/C-ZrC-SiC复合材料，在2200 ℃电弧加热风洞烧蚀1000 s后，质量烧蚀率与线烧蚀率分别为-1.9×10^{-2} mg/(s·cm^2)和2.9×10^{-5} mm/s；其优异抗烧蚀性能源于表面形成的热力学相容氧化膜，该氧化膜由ZrO_2骨架与SiO_2或Zr-Si-O玻璃相组成。如图5(c)所示，韩文波等[58]将ZrB_2引入体系，制备出SiC/ZrB_2-SiC/SiC复合涂层；2027 ℃电弧风洞烧蚀1000 s后，材料表面形成多孔ZrO_2-SiO_2外层与致密SiO_2内层的双层氧化结构，线烧蚀率低至9.37×10^{-4} mm/s，该优异性能得益于双层氧化结构的协同防护作用。此外，Huang等[83]将TiC引入，制备出(Zr-Ti)C-SiC-Si/SiC-Si@C/C-SiC-TiC复合材料(图5(d))。经1700 ℃氧乙炔火焰烧蚀2400 s后，该材料线烧蚀率最低仅0.763 μm/s。其优异抗烧蚀性能源于初始烧蚀阶段，(Zr,Ti)O_2氧化物骨架与SiO_2愈合相形成有效氧和热屏障；延长烧蚀时间后，虽然SiO_2耗尽、(Zr,Ti)O_2骨架被侵蚀，但其改性基底可快速形成$ZrTiO_4$、TiO_2及SiO_2愈合相，密封氧化层孔隙，进一步提升抗烧蚀能力。

3.2.3 超高温硅化物涂层复合超高温陶瓷基体改性C/C复合材料

超高温硅化物(如$HfSi_2$、$ZrSi_2$)兼具优异的高温稳定性与氧化自愈合能力，将其与ZrC、HfC等超高温陶瓷基体复合，可构建硅化物涂层与陶瓷基体协同防护体系，通过涂层的屏障作用与基体的支撑强化效应，进一步提升一体化改性C/C复合材料的高温抗烧蚀性能与服役可靠性，相关研究已成为超高温防护领域的重点方向之一。Kou等[67]采用RMI工艺制备出以网状$HfSi_2$为骨架的$HfSi_2$/HfC/SiC多相涂层改性C/HfC-SiC复合材料。经120 s氧乙炔烧蚀测试，其线烧蚀率为(−2.33 ± 0.14) μm/s，质量烧蚀率为(−0.06 ± 0.03) mg/(s·cm^2)，得益于烧蚀表面生成致密$HfC_{1-x}O_x$-HfO_2-SiC混合保护层，可有效屏蔽基体免受高温烧蚀损伤。另有研究以$HfSi_2$-$ZrSi_2$混合合金为熔渗原料，辅助SI技术制备了涂层-基体一体化改性的(Hf, Zr)C-(Hf, Zr)Si_2-SiC@C/C-SiC-HfC-ZrC复合材料[63]。在热流密度为5.0 MW/m^2、气压为7.0 kPa的等离子体风洞工况下，材料线烧蚀率为-2.30×10^{-3} mm/s，质量烧蚀率为4.90×10^{-4} g/s(图6(a))。烧蚀过程中涂层虽因热失配及气态产物逸出局部剥离，但仍能有效阻隔热流、气流及氧介质以保护基体；表面(Hf,Zr)O_2经准液相烧结致密化，伴随裂纹萌生，且柱状(Hf,Zr)O_2在气态产物、SiO_2流动及温度梯度作用下生长，延缓原子氧侵蚀。当工况严苛至6.0 MW/m^2、9.0 kPa时，表面温度超2800 ℃，导致氧化物熔融、涂层降解及基体严重氧化。

此外，将Y、La等稀土元素引入C/C复合材料涂层防护体系后，在高温有氧烧蚀环境中可原位生成高熔点、高致密度的稀土氧化物。其高黏度与优异高温结构稳定性，能够有效填充并封堵涂层及基体内部的微裂纹与孔隙[94-95]，并降低烧蚀过程中ZrO_2的相变[96]，从而显著增强复合材料的抗烧蚀性能。如图6(b)所示，Hu等[88]采用RMI法制备出含原位Y掺杂ZrC-SiC-$ZrSi_2$涂层的C/C-ZrC-SiC复合材料，氧乙炔测试结果显示，质量分数为10% Y_2O_3的复合材料抗烧蚀性能最优，其质量烧蚀率为(−0.88 ± 0.11) mg/s，线烧蚀率为(−1.28 ± 0.11) μm/s。优化的Y_2O_3掺杂可有效调控ZrC基涂层的相稳定性与结构完整性，进而提升抗烧蚀能力。相似地，Ma等[90]通过RMI法制备YSi_2掺杂的ZrC-SiC-$ZrSi_2$@C/C-ZrC-SiC复合材料，YSi_2的掺杂在烧蚀过程中可形成Y_2O_3和ZrO_2致密置换固溶体，能降低表面温度。另有研究通过RMI+PC工艺一步法制备了La掺杂的ZrC-SiC-$ZrSi_2$@C/C-ZrC-SiC复合材料(图6(c))[62]。烧蚀120 s后，质量烧蚀率和线烧蚀率分别为(−0.62 ± 0.15) mg/s和(−2.42 ± 0.24) μm/s；其优异抗烧蚀性能源于表面适宜La含量的掺杂，可促进形成由m-ZrO_2、t-ZrO_2及$Zr_{0.9}La_{0.1}O_{1.95}$相组成的致密氧化层，抑制氧扩散并承受高温机械冲击，同时有效避免ZrO_2相变导致的涂层开裂。

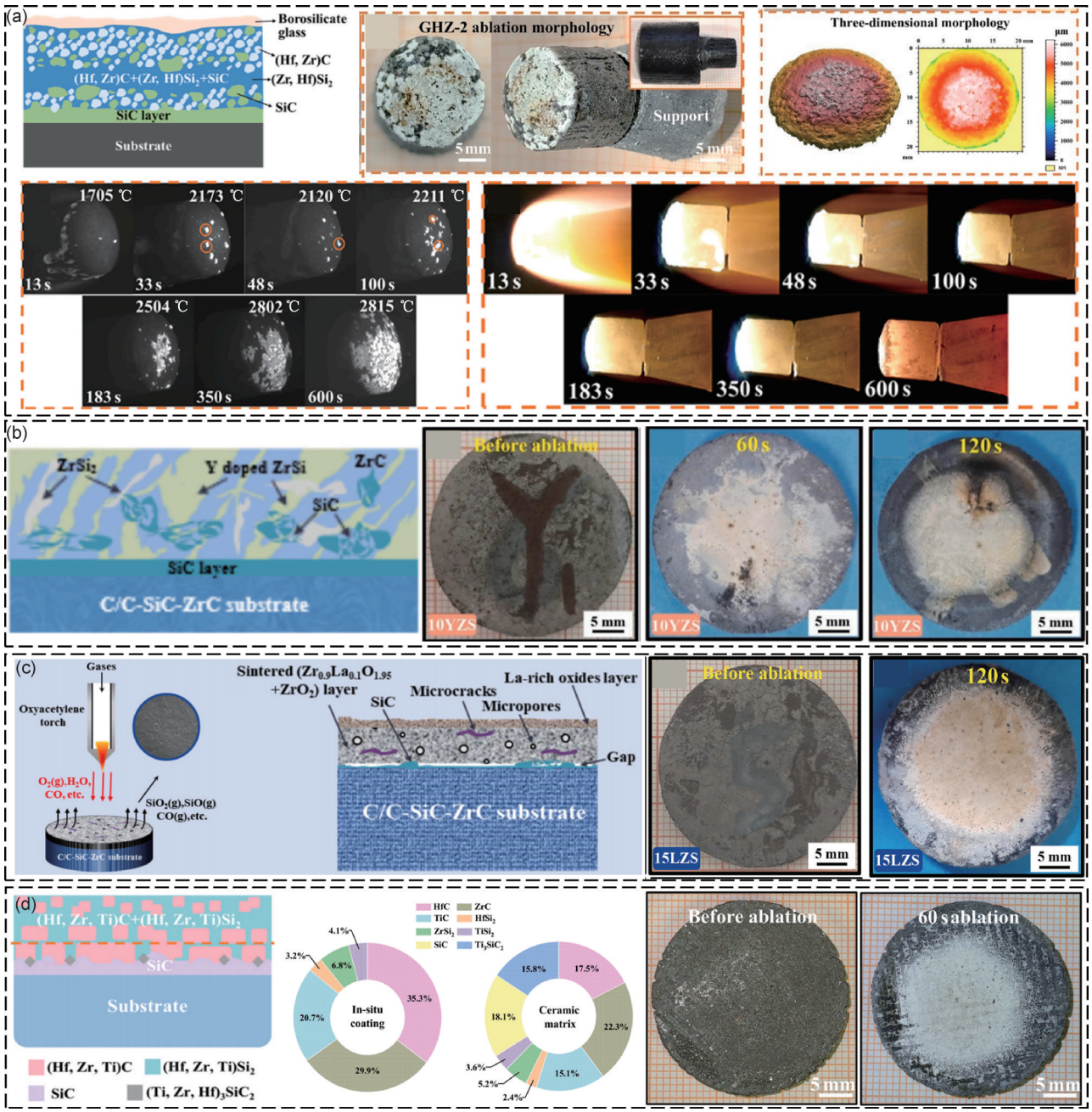


图 6　超高温硅化物涂层-基体一体化改性 C/C 复合材料的抗烧蚀性能

(a)(Hf,Zr)C-(Hf, Zr)Si_2-SiC@C/C-SiC-HfC-ZrC 复合材料结构示意图及等离子风洞测试宏观形貌[63]；(b)Y 掺杂 ZrC-SiC-$ZrSi_2$@C/C-SiC-ZrC 复合材料结构示意图及氧乙炔烧蚀测试宏观形貌[88]；(c)La 掺杂 ZrC-SiC-$ZrSi_2$@C/C-SiC-ZrC 复合材料结构示意图及氧乙炔烧蚀测试宏观形貌[62]；(d)(Hf,Zr,Ti)C-(Hf,Zr,Ti)Si_2@C/(Hf,Zr,Ti)C-(Ti,Zr,Hf)$_3SiC_2$-SiC 复合材料结构示意图、各组分含量及氧乙炔烧蚀测试宏观形貌[91]

Fig.6　Ablation resistance of C/C composites modified by ultra-high temperature silicide coating-matrix integration

(a)schematic diagram of (Hf,Zr)C-(Hf,Zr)Si_2-SiC@C/C-SiC-HfC-ZrC composite structure and macro-morphology of PWT test[63]; (b)schematic diagram of Y-doped ZrC-SiC-$ZrSi_2$@C/C-SiC-ZrC composite structure and macro-morphology of OA test[88]; (c)schematic diagram of La-doped ZrC-SiC-$ZrSi_2$@C/C-SiC-ZrC composite structure and macro-morphology of OA test[62]; (d)schematic diagram, component contents and macro-morphology of OA test of (Hf,Zr,Ti)C-(Hf,Zr,Ti)Si_2@C/(Hf,Zr,Ti)C-(Ti,Zr,Hf)$_3SiC_2$-SiC composites[91]

另有研究利用中熵/高熵陶瓷多组元元素掺杂与物相调控的协同效应带来的高熔点、高致密性及优异的高温稳定性一体化改性 C/C 复合材料，能够进一步突破传统陶瓷改性的性能瓶颈，显著提升 C/C 复合材料的力学性能与抗烧蚀性能。例如，Liu 等[91]采用 RMI 工艺，以 $HfSi_2$-$ZrSi_2$-$TiSi_2$ 混合合金为原料，制备

了(Hf,Zr,Ti)C-(Hf,Zr,Ti)Si_2@C/(Hf,Zr,Ti)C-(Ti,Zr,Hf)$_3SiC_2$-SiC复合材料(图6(d))。材料表面原位生成以(Hf,Zr,Ti)C和(Hf,Zr,Ti)Si_2为主的复合涂层,与基体结合紧密;其弯曲强度可达(225±5.93) MPa,断裂韧度为(11±0.85) MPa·$m^{1/2}$。经60 s氧乙炔烧蚀后,线烧蚀率为(−2.13±0.91) μm/s,质量烧蚀率为(−0.97±0.01) mg/s。其优异的抗烧蚀性能源于玻璃态SiO_2对(Hf,Zr,Ti)O_2的烧结促进作用,以及液态TiO_2对涂层缺陷的自愈合修复效果。周磊[97]通过VI+GSI工艺制备($Ti_{0.25}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ta_{0.25}$)C-SiC-Si涂层与基体协同改性C/C复合材料。该材料界面结合强度高达21.9 N,较未进行基体改性的C/C涂层试样提升117%;经40次室温至1500 ℃热循环测试后,试样质量增加0.36%;在热流密度2.38 MW/m^2的氧乙炔环境下循环4次烧蚀30 s后,试样仍保持完整,无明显氧化烧蚀现象,可有效提升C/C复合材料氧化烧蚀防护的可靠性,满足超高温、强燃气冲刷等极端工况的服役需求。

4 未来发展趋势

新一代空天飞行器的快速发展,对C/C复合材料的耐高温性能、长时服役寿命及结构稳定性提出了更高要求,而涂层-基体一体化改性技术,是实现这一性能目标、突破传统改性瓶颈的有效途径。本文系统总结了一体化改性C/C复合材料的主要制备工艺,重点围绕材料的抗氧化、抗烧蚀性能及其作用机理展开了详细分析与探讨。尽管目前已有诸多研究成果充分展现出一体化改性C/C复合材料的优异综合性能与广阔应用前景,但该技术在实际研究与工程化应用过程中,仍面临以下关键挑战:

(1)材料体系选择与组分设计需进一步深化。当前材料体系筛选仍依赖经验试错与简单机器学习辅助,效率有限。为提升涂层/基体一体化改性C/C复合材料在极端环境下的服役性能,未来应发展和创新机器学习模型,结合第一性原理计算,建立“组分-工艺-结构-热防护性能”间的构效关系,加速热防护材料体系的筛选。同时,引入逆向设计理念,以目标为导向,反向设计最优的材料组合和工艺方案,实现从“试错筛选”到“目标驱动逆向设计”的研究策略转变,进一步提升一体化改性C/C复合材料的热防护性能。

(2)一体化改性制备工艺调控需持续优化。一体化改性涉及涂层制备、基体改性及界面调控等多环节,存在工艺复杂、稳定性差、制备周期长等问题,仅仅依靠工艺参数优化难以满足更高的性能需求。探索制备新方法、新机理,例如放电等离子烧结、焦耳热等快速制备技术,在精准调控烧结温度、保温时间、压力及能量输入等参数的同时,建立多场耦合条件下的反应动力学调控模型,实现材料制备效率与性能的同步提升。

(3)热/力/氧耦合环境下的氧化烧蚀机理尚未明晰。C/C复合材料在服役过程中需承受超高温、粒子冲刷、热烧蚀等极端耦合环境,当前研究关于涂层与基体间的界面反应、氧化烧蚀演化规律及产物迁移机制仍不明确,这制约改性方案精准设计与服役寿命预测。未来可依托电弧等离子风洞等近真实服役模拟平台,结合高温原位表征技术,获取涂层/基体界面应力、温度场及微观结构演变等实时数据,建立材料氧化烧蚀失效演变规律;同时发展第一性原理计算、分子动力学、有限元等跨尺度模拟方法,建立不同服役阶段氧化烧蚀行为的预测模型,为一体化改性方案提供理论依据。

(4)大尺寸一体化改性异形构件制造难度大、成本高。高超声速飞行器关键热结构件多为大尺寸、复杂异形结构,一体化改性过程中难以精准控制涂层厚度均匀性、基体改性全域一致性及成型与改性的协同性,易产生应力集中、界面开裂等缺陷。针对大尺寸异形构件制造难题,根据异性构件形状尺寸与服役环境差异,放弃“全域一致”的设计策略,可采用针对性更强的“分区差异化”设计,局部调控不同位置的成分、结构和界面结合等。同时,部件的耐用性、可修复性和重复使用性,也应作为一体化改性的前置设计参数,通过预留尺寸等方式使构件在服役损伤后可通过局部快速修复而非整体更换来延长寿命,从而降低构件的全生命周期成本。

参考文献

[1] Peters A B, Zhang D, Chen S, et al. Materials design for hypersonics[J]. Nature Communications, 2024,15:3328.

[2] Le V T, Ha N S, Goo N S. Advanced sandwich structures for thermal protection systems in hypersonic vehicles: a review[J]. Composites Part B: Engineering, 2021,226:109301.

[3] Li X X, Fu Q G, Wen Z H, et al. Research progress on ultra-high temperature ceramic structural materials for extreme environments [J]. Journal of Inorganic Materials, 2025, 40(10): 1045.

[4] 李贺军,罗瑞盈,杨峥.碳/碳复合材料在航空领域的应用研究现状[J].材料工程,1997,25(8):8-10.
Li H J, Luo R Y, Yang Z. The status and future on research and application about carbon/carbon composites in the aeronautical area [J]. Journal of Materials Engineering, 1997, 25(8): 8-10.

[5] 褚衍辉,付前刚,李贺军,等.炭/炭复合材料高温防氧化陶瓷涂层的研究新进展[J].材料工程,2010(8):86-91.

Chu Y H, Fu Q G, Li H J, et al. Advancement of high-temperature oxidation resistant ceramic coatings for carbon/carbon composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2010(8): 86-91.

[6] Padture N P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion [J]. Nature Materials, 2016, 15(8): 804-809.

[7] 曾耀莹,王润宁,侯佳琪,等. 耐极端烧蚀环境C/C复合材料研究进展[J]. 航空学报,2025,46(6):358-378.
Zeng Y Y, Wang R N, Hou J Q, et al. Research progress of C/C composites resistant to extreme ablation environments [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2025, 46(6): 358-378.

[8] Zhang J, Zhang Y L, Fu Y Q, et al. Research progress in chemical vapor deposition for high-temperature anti-oxidation/ablation coatings on thermal structural composites [J]. Composites Part B: Engineering, 2025, 291: 112015.

[9] Liu B, Sun J, Guo L X, et al. Materials design of silicon based ceramic coatings for high temperature oxidation protection [J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2025, 163: 100936.

[10] Fu Q G, Zhang P, Zhuang L, et al. Micro/nano multiscale reinforcing strategies toward extreme high-temperature applications: take carbon/carbon composites and their coatings as the examples [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 96: 31-68.

[11] Wang S H, He Q C, Lu J H, et al. Chemical liquid vapor deposition for high-performance C/C composites [J]. Accounts of Materials Research, 2026, 7(2): 201-212.

[12] Zhang X, Guo L J, Liu H M, et al. Advanced anti-ablation C/C composites: structural design strategies and future perspective [J]. Materials Today, 2024, 80: 710-736.

[13] Yin X M, Zhang X, Liu H M, et al. Novel structural design strategies in ceramic-modified C/C composites [J]. Accounts of Materials Research, 2023, 4(12): 1095-1107.

[14] Yin X M, Han L Y, Liu H M, et al. Recent progress in 1D nanostructures reinforced carbon/carbon composites [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(35): 2204965.

[15] Zhang Y, Wang X S, Liu B, et al. Bioinspired C/C composites with long-duration ablation resistance for thermal protection up to 2400 ℃ [J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2026, 168: 101157.

[16] Zhang J, Zhang Y L, Fu Y Q, et al. Long-time ablation behavior of the multilayer alternating CVD-$(SiC/HfC)_3$ coating for carbon/carbon composites [J]. Corrosion Science, 2021, 189: 109586.

[17] Wang R N, He C X, Zhang J P, et al. 2.5D woven *vs.* 2.5D needled preforms: influencing microstructure evolution, mechanical properties and ablation behavior in C/C-ZrC-SiC based composites [J]. Composites Part B: Engineering, 2025, 307: 112908.

[18] Kou S J, Liu X, Cai X D, et al. Ablation resistance of Hf/Zr-based multiphase coating/matrix-modified C/C composites at ultrahigh temperatures [J]. Ceramics International, 2025, 51(5): 6091-6109.

[19] Liu B, Guo L X, Shi H L, et al. Improved oxidation resistance of CVD-SiC coating at 1300 ℃ by Ti addition [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2025, 45(9): 117289.

[20] Li H J, Chen Z S, Li K Z, et al. Wear behavior of SiC nanowire-reinforced SiC coating for C/C composites at elevated temperatures [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(15/16): 2961-2969.

[21] Guo L X, Dong Y J, Wang Y Q, et al. Ablation behavior of Hf-Zr-modified silicon-based ceramic coatings prepared by polymer derived ceramics and gaseous silicon infiltration [J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2026, 39(5): 104010.

[22] Feng G H, Li H J, Yang L, et al. Investigation on the ablation performance and mechanism of HfC coating modified with TaC [J]. Corrosion Science, 2020, 170: 108649.

[23] Feng G H, Li H J, Yao X Y, et al. Ablation resistance of HfC-TaC/HfC-SiC alternate coating for SiC-coated carbon/carbon composites under cyclic ablation [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(6): 3207-3218.

[24] Xiong X, Wang Y L, Li G D, et al. HfC/ZrC ablation protective coating for carbon/carbon composites [J]. Corrosion Science, 2013, 77: 25-30.

[25] Feng G H, Yu Y L, Yao X Y, et al. Ablation behavior of single and alternate multilayered ZrC-SiC coatings under oxyacetylene torch [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(3): 830-840.

[26] Feng G H, Yao X Y, Yu Y L, et al. Response mechanism study of alternate ZrC-10vol.% SiC/ZrC-70vol.% SiC coatings with various sublayer thicknesses for cyclic and long-term thermal exposure [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 140: 153-162.

[27] Kong J A, Zhang Y L, Gai W H, et al. Influence of crystallite morphology on the ablative behaviors of CVD-TaC coatings prepared on C/C composites beyond 2100 ℃ [J]. Corrosion Science, 2022, 205: 110426.

[28] Kong J A, Zhang Y L, Wang H H, et al. Sublayer design and ablation resistance of CVD-TaC alternate coatings with different crystallite morphologies for C/C composites [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 141: 1-10.

[29] Kong J A, Zhang Y L, Chen G H, et al. Comparison of ablation performances and sublayer interaction of CVD-$(TaC/SiC)_3$ alternate coatings with different crystallite morphologies [J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 483: 130801.

[30] Kong J A, Zhang Y L, Gai W H, et al. Influence of sublayer number on the ablative behaviors and synergistic effect of CVD-TaC/SiC alternate coatings [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44(1): 68-78.

[31] Ou H K, Fan K F, Guo L X, et al. Silica sacrificing effect against water vapor in multilayer environmental barrier coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2025, 504: 132027.

[32] 欧鸿康. 铌合金表面环境障碍涂层微观结构调控与抗腐蚀机理研究[D]. 西安:西北工业大学,2024.
Ou H K. Research on microstructure modulation and corrosion resistance mechanism of environmental barrier coatings on niobium alloy [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2024.

[33] Li X X, Hu D, Fu J H, et al. Insights into (Hf-Zr-Ta-Nb)C thermal protective system: ablation behavior, morphology evolution and atomic bonding [J]. Ceramics International, 2024, 50(7): 12557-12565.

[34] Li X X, Zhang M L, Hu D, et al. Long-term performance optimiza-

tion on (Hf-Zr-Ta-Nb)C coatings above 2000 ℃: element, composition and ablation property [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2025, 45(12): 117403.

[35] Lv J S, Li W, Fu Y Q, et al. Functionally graded oxide scale on (Hf, Zr, Ti)B_2 coating with exceptional ablation resistance induced by unique Ti dissolving [J]. Advanced Science, 2025, 12(10): 2411292.

[36] Lv J S, Li W, Li T, et al. Multicomponent (Hf-Zr-Ta)B_2 coatings for carbon/carbon composites and structural optimization enabling superior ablation resistance [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2025, 204: 115-126.

[37] 冉丽萍, 李文军, 杨琳, 等. C/C-Cu复合材料的烧蚀性能及烧蚀机理[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(3): 510-515.
Ran L P, Li W J, Yang L, et al. Ablation properties and ablation mechanism of C/C-Cu composites [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(3): 510-515.

[38] 陈英博, 李红, 孙乐, 等. C/C-Cu复合材料等离子体烧蚀性能[J]. 复合材料学报, 2014, 31(5): 1238-1243.
Chen Y B, Li H, Sun L, et al. Plasma ablation properties of C/C-Cu composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(5): 1238-1243.

[39] Dong Z J, Liu B, Hu D, et al. Low-temperature preparation of C/C-W-Cu composites with enhanced particle impact and ablation resistance [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1010: 177605.

[40] Li W, Lv J S, Shi X H, et al. A functionally graded C/C-HfC-SiC composite sharp leading edge merging lightweight and superior ablation resistance [J]. Composites Part B: Engineering, 2025, 306: 112783.

[41] Li Y L, Ouyang H B, Li C Y, et al. Effect of HfC nanowire diameter on the ablation resistance of C/C-HfC-SiC composites [J]. Ceramics International, 2026, 52(3): 3027-3038.

[42] Su Y, Ma Q S, Li J P, et al. Ultrahigh-temperature stability and SiC decomposition behaviour in HfC-SiC ceramics derived from non-oxygen precursor [J]. Composites Communications, 2025, 59: 102600.

[43] Wang R N, Zhang J P, Zhang J P, et al. Gradient structured C/C-ZrC-SiC composites with enhanced mechanical and ablation properties [J]. Ceramics International, 2025, 51(13): 17774-17785.

[44] Xu C Q, Jia C L, Peng Z, et al. High-temperature properties and microstructure evolution of C/C-ZrC-SiC composites fabricated by reactive melt infiltration [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2025, 45(10): 117288.

[45] Wang R N, Cheng C, Yang X H, et al. Ablation behavior of C/C-ZrC-SiC composites under oxyacetylene, plasma, and plasma-solid particle environments: a comparative investigation [J]. Materials Characterization, 2025, 219: 114649.

[46] Wang R N, Zhang J P, Liu B, et al. Ablation of advanced C/C-ZrC-SiC leading edge composites [J]. Corrosion Science, 2024, 226: 111648.

[47] Grigoriev O N, Stepanenko A V, Vinokurov V B, et al. ZrB_2-SiC ceramics: residual stresses and mechanical properties [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(9): 4720-4727.

[48] Li L, Li H J, Li Y Y, et al. A SiC-ZrB_2-ZrC coating toughened by electrophoretically-deposited SiC nanowires to protect C/C composites against thermal shock and oxidation [J]. Applied Surface Science, 2015, 349: 465-471.

[49] Wang R N, Zhang J P, Fei J, et al. Effect of ZrB_2 on the ablation behavior of C_f/ZrB_2-ZrC-SiC sharp leading edge composites by PIP and RMI [J]. Materials Characterization, 2024, 211: 113898.

[50] Tian X F, Yang L, Li H J, et al. Long-time ablation behaviors of SiCnw-(ZrC-SiC) integrated coating on modified C/C composites [J]. Ceramics International, 2025, 51(23): 40431-40440.

[51] Liu Z Q, Jia Y J, Hou J Q, et al. C/C-HfC-SiC composites with simultaneous the resistance to ultra-high temperature airflow erosion and high temperature oxidation [J]. Journal of Materiomics, 2025, 11(1): 100846.

[52] Zhong L, Guo L J, Wang C Y, et al. Preparation and long-term ablation behavior of C_f-reinforced ZrC-SiC coated C/C-ZrC-SiC composite [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44(2): 693-704.

[53] Zhang Y L, Fei T, Zeng W Y, et al. Microstructure and oxidation behavior of C/C-ZrB_2-SiC composites coated with SiC coating at high temperature [J]. Corrosion Science, 2015, 100: 421-427.

[54] Liu C X, Cao L X, Chen J X, et al. Microstructure and ablation behavior of SiC coated C/C-SiC-ZrC composites prepared by a hybrid infiltration process [J]. Carbon, 2013, 65: 196-205.

[55] Tian X F, Yang L, Li B, et al. Ablation behaviors of SiC nanowire-reinforced ZrC-SiC coating-matrix integrated C/C composites with different ratios of precursors [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(15): 6774-6784.

[56] Xie J, Jia Y J, Zhao Z G, et al. A ZrC SiC/SiC multilayer anti-ablation coating for ZrC modified C/C composites [J]. Vacuum, 2018, 157: 324-331.

[57] Xu L, Cheng J, Li X C, et al. Preparation of carbon/carbon-ultra high temperature ceramics composites with ultra high temperature ceramics coating [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(9): 3830-3836.

[58] 韩文波, 周长灵, 胡平, 等. C/C-SiC-ZrB_2复合材料表面SiC/ZrB_2-SiC/SiC涂层的制备及抗氧化烧蚀性能研究[J]. 装备环境工程, 2019, 16(10): 1-7.
Han W B, Zhou C L, Hu P, et al. Preparation and oxidation ablation resistance of SiC/ZrB_2-SiC/SiC coating on C/C-SiC-ZrB_2 composites [J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(10): 1-7.

[59] 张强, 崔红, 朱阳, 等. ZrB_2-SiC复相陶瓷涂层制备及其保护C/C-SiC复合材料性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(3): 640-646.
Zhang Q, Cui H, Zhu Y, et al. Preparation and properties of ZrB_2-SiC compound ceramic coating for C/C-SiC composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(3): 640-646.

[60] Liu Z Q, Jia Y J, Zhang S B, et al. Ablation resistance and mechanical properties of C/C-HfC-SiC composites with a bulletproof-like layer [J]. Ceramics International, 2024, 50(23): 49480-49489.

[61] Liu Z Q, Zhang S B, Jia Y J, et al. Elucidating the long-term ablation resistance mechanism of SiC/PyC bilayer-coated C/C-HfC-

SiC composites under high-heat flux environments[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2026, 253: 76-86.

[62] Ma J C, Kou S J, Ma Y J, et al. Effects of the La_2O_3 addition contents on the ablation performance of *in-situ* La-doped ZrC-SiC-$ZrSi_2$ coating for C/C-ZrC-SiC composites[J]. Surface and Coatings Technology, 2023, 452: 129104.

[63] Kou S J, Liu X, Yang S B, et al. Ablation behavior of coating-matrix integrated C/C-SiC-HfC-ZrC composites in plasma wind tunnel[J]. Composites Part B: Engineering, 2026, 310: 113178.

[64] Cao Y, Lu J H, Liu J D, et al. Functionally graded oxide structures in coating-matrix integrated C/C-ZrC-SiC composites for synergistic ablation protection[J]. Transactions of Materials Research, 2026, 2(2): 100186.

[65] Cao Y, Lu J H, Xu D F, et al. Influence of high-purity SiC nanowires prepared by catalyst-free sol-gel on the ablation behavior of SiC-coated C/C-HfC-SiC composites[J]. Materials Characterization, 2026, 232: 116030.

[66] Zhong L, Guo L J, Liu N K, et al. Ablation behavior of C/C-ZrC-SiC composite with gradient distribution of ZrC-SiC ceramics along the thickness [J]. Materials Characterization, 2023, 205: 113306.

[67] Kou S J, Fan S W, Ma X, et al. Ablation performance of C/HfC-SiC composites with *in-situ* $HfSi_2$/HfC/SiC multi-phase coatings under 3000 ℃ oxyacetylene torch[J]. Corrosion Science, 2022, 200: 110218.

[68] Zhao T T, Dai J X, Su C, et al. Microstructure and ablation resistance of C/C composites modified by Hf-Si-based coating-matrix integrated structure fabricated by reactive melt infiltration[J]. Journal of Inorganic Materials, 2026, 41(5): 583.

[69] 孙威. 一体化抗烧蚀ZrC/SiC-C/C复合材料的制备方法: CN 108147842A[P]. 2018-06-12.

[70] 张雨雷. 一种超高温陶瓷基体改性与涂层一体化碳基复合材料的制备方法: CN 120157516A[P]. 2025-06-17.

[71] Zhuang L, Fu Q G, Zhang J P, et al. Effect of pre-oxidation treatment on the bonding strength and thermal shock resistance of SiC coating for C/C-ZrC-SiC composites[J]. Ceramics International, 2015, 41(5): 6956-6964.

[72] Fu Q G, Zhuang L, Li H J, et al. Effect of carbon nanotubes on the toughness, bonding strength and thermal shock resistance of SiC coating for C/C-ZrC-SiC composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 645: 206-212.

[73] Zhang J P, Fu Q G, Zhuang L, et al. Oxidation behaviour of SiC coated C/C-ZrC-ZrB_2-SiC composites in wind tunnel at 1600 ℃[J]. Surface Engineering, 2015, 31(5): 368-372.

[74] Shi H L, Liu B, Sha J B, et al. One-step gaseous silicon infiltration fabrication of matrix-coating integrated C/C-SiC-Si composites against oxidation at 1300-1700 ℃[J/OL]. Corrosion Communications, 2026: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667266926000447.

[75] Tang Z X, Yi M Z, Wu H, et al. A novel approach for preparing a SiC coating on a C/C-SiC composite by slurry painting and chemical vapor reaction[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(5): 1884-1892.

[76] Zhang J P, Su X X, Tan C L, et al. Microstructure evolution and oxidation behavior of SiC-HfB_2-$MoSi_2$ coating prepared by gaseous/liquid silicon infiltration[J]. Surface and Coatings Technology, 2025, 496: 131656.

[77] Li B H, Su X X, Wang R N, et al. Mitigating matrix silicification and enhancing performance in coated C/C-SiC-HfB_2 composites with a PyC layer[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2026, 46(5): 118011.

[78] Cao Y, Lu J H, Zhou Z F, et al. Fabrication, mechanical properties and ablation performance of SiCnw/PyC-C/C-HfC-SiC composites with a Si-rich coating via film boiling chemical vapor infiltration and gaseous silicon infiltration[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2025, 45(15): 117609.

[79] Ji P Y, Lei X Y, Fu Q G, et al. Effect of fiber type on the ablation resistance of sharp leading-edge C/C-ZrB_2-SiC composites: mesophase pitch carbon fibers *vs*. PAN-based fibers[J]. Composites Communications, 2025, 59: 102582.

[80] Tian X F, Shi X H, Yang L, et al. Preparation and ablation properties of SiC nanowire-reinforced ZrC-SiC coating-matrix integrated C/C composites[J]. Ceramics International, 2021, 47(22): 31251-31258.

[81] Zhang G X, Tian X F, Zhang H Q, et al. Preparation and ablation properties of the SiC/ZrB_2-SiC gradient ceramic coating on C/C-ZrC-SiC composites[J]. Ceramics International, 2025, 51(26): 48201-48208.

[82] Zhuang L, Fu Q G, Li H J. SiCnw/PyC core-shell networks to improve the bonding strength and oxyacetylene ablation resistance of ZrB_2-ZrC coating for C/C-ZrB_2-ZrC-SiC composites[J]. Carbon, 2017, 124: 675-684.

[83] Huang S W, Li H J, Guo L X, et al. Thermal protection behavior of coated C/C-SiC-TiC composites under simulated dynamic combustion environment at 1700 ℃[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2026, 109(2): e70536.

[84] Liu C X, Su Z A, Huang Q Z, et al. Ablation behavior of ZrC-SiC coated C/C-ZrC-SiC composites prepared by precursor infiltration pyrolysis combined with reactive melt infiltration[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 597: 236-242.

[85] Tang Z X, Zhou Y M, Liu R Z, et al. Preparation and ablation behavior of a ZrB_2-SiC coating-matrix integrated C/C composite [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44(5): 2998-3011.

[86] Liu Z Q, Zhang S B, Zhang J P, et al. Effect of gaseous silicon infiltration process on mechanical and ablation properties of C/C-HfC-SiC composites with $HfSi_2$/HfC coating prepared by reactive melt infiltration[J]. Composites Communications, 2025, 56: 102358.

[87] Hu K Y, Deng J L, Mao Y H, et al. Feasibility and ablation behavior of on-site $HfSi_2$ and $HfSi_2$-HfO_2 repair coatings on C/C-SiC-ZrC composites[J]. Ceramics International, 2025, 51(30): 65537-65550.

[88] Hu K Y, Deng J L, Wang Y, et al. Effect of the Y_2O_3 addition on the microstructure and ablation behavior of C/C-ZrC-SiC composites with *in-situ* formed Y-doped ZrC-SiC-$ZrSi_2$ coating[J].

Materials Characterization, 2025, 229: 115548.

[89] Shao M M, Chen Z K, Wang X S, et al. Ablation behavior and mechanisms of ZrC-SiC-$MoSi_2$ coated C/C-SiC-ZrC ceramic matrix composites under oxyacetylene torch[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2023, 33(1): 220-230.

[90] Ma J C, Kou S J, Yang S B, et al. Ablation performance of C/C-ZrC-SiC composites with *in-situ* YSi_2-doped ZrC-SiC-$ZrSi_2$ coating under oxyacetylene torch[J]. Corrosion Science, 2022, 209: 110802.

[91] Liu X, Kou S J, Yang S B, et al. Microstructure and properties of coating-matrix integrated C/(Hf, Zr, Ti)C-(Ti, Zr, Hf)$_3SiC_2$-SiC composites prepared via RMI process[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2025, 45(15): 117642.

[92] Zeng Y, Wang D N, Xiong X, et al. Ablation-resistant carbide $Zr_{0.8}Ti_{0.2}C_{0.74}B_{0.26}$ for oxidizing environments up to 3, 000 ℃[J]. Nature Communications, 2017, 8: 15836.

[93] Wan R Y, Guo L J, Song Q, et al. A novel dual-matrix design strategy for enhanced ablation resistance of carbon fiber-reinforced composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2026, 1051: 185952.

[94] Chen B W, Ni D W, Lu J, et al. Long-term and cyclic ablation behavior of La_2O_3 modified C_f/ZrB_2-SiC composites at 2500 ℃[J]. Corrosion Science, 2022, 206: 110538.

[95] Jia Y J, Li H J, Fu Q G, et al. Ablation behavior of ZrC-La_2O_3 coating for SiC-coated carbon/carbon composites under an oxy-acetylene torch[J]. Ceramics International, 2016, 42(12): 14236-14245.

[96] Bamba N, Choa Y H, Sekino T, et al. Microstructure and mechanical properties of yttria stabilized zirconia/silicon carbide nanocomposites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1998, 18(6): 693-699.

[97] 周磊. 一种高熵陶瓷涂层与基体协同改性碳/碳复合材料及其制备方法: CN 115784761A[P]. 2023-03-14.

基金项目:国家自然科学基金项目(52293370,52293371,52202047)

收稿日期:2026-05-07;**录用日期**:2026-05-14

通讯作者:殷学民(1991—),男,教授,博士,研究方向为陶瓷基/碳基复合材料,联系地址:陕西省西安市碑林区友谊西路127号西北工业大学超高温结构复合材料重点实验室(710072),E-mail:yinxuemin@nwpu.edu.cn;李贺军(1957—),男,教授,博士,研究方向为碳纤维增强复合材料,联系地址:陕西省西安市碑林区友谊西路127号西北工业大学超高温结构复合材料重点实验室(710072),E-mail:lihejun@nwpu.edu.cn

(本文责编:解 宏)