

石墨烯/超高温陶瓷复合材料研究进展

邢 悦¹, 孙 川¹, 何鹏飞¹, 胡振峰¹, 任素娥², 梁秀兵¹

(1. 军事科学院, 国防科技创新研究院, 北京 100071;

2. 中国航发北京航空材料研究院, 石墨烯及应用研究中心, 北京 100095)

摘 要: 超高温陶瓷材料耐温性能优异, 但本征脆性和较差的抗热冲击性能一直都是限制其进一步工程应用的主要障碍。石墨烯作为一种碳原子排列成蜂窝结构的二维纳米材料, 具有优异的力学、电学和热学性能, 常被作为添加相来改性陶瓷基体, 使其成为陶瓷复合材料中理想的增韧材料, 实现复合材料的功能化和结构化。本文对石墨烯/超高温陶瓷基复合材料的制备工艺、仿生构筑、微观形貌、宏观性能等方面的研究成果进行了全面的综述, 着重论述了石墨烯对超高温陶瓷基体的增韧作用效果及机理、热学性能、抗热震性能、抗氧化性能的影响, 并对目前面临的挑战和未来发展进行展望。

关键词: 石墨烯; 超高温陶瓷复合材料; 力学性能; 抗热震性能; 抗氧化性能

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)10-2734-12

网络出版时间: 2022-08-25



Research Progress on Graphene/Ultra-High Temperature Ceramic Composites

XING Yue¹, SUN Chuan¹, HE Pengfei¹, HU Zhenfeng¹, REN Su'e², LIANG Xiubing¹

(1. National Innovation Institute of Defense Technology, Academy of Military Sciences of the People's Liberation Army of China, Beijing 100071, China; 2. Research Center of Graphene Applications, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: Ultrahigh-temperature ceramics (UHTCs) are a kind of thermal protecting material used in the extreme thermal environment due to their excellent temperature resistance. However, their intrinsic brittleness and poor thermal shock resistance restrict the engineering applications. Graphene as a two-dimensional (2D) nano-material where carbon atoms are arranged in a honeycomb structure has superior mechanical, electrical and thermal properties. It is often used as an additive phase to modify the ceramic matrix, and is considered as an ideal toughening material in ceramic composites to realize the functionalization and structuralization of composites. This review represented recent research work on the preparation process, bionic construction method, microstructure and macro properties of graphene/UHTCs. The toughening effects and mechanism, thermal properties, thermal shock resistance and oxidation resistance of UHTCs doped with graphene were discussed. In addition, some challenges and future development of this field were also put forwarded.

Keywords: graphene; ultra-high temperature ceramic composites; mechanical properties; thermal shock resistance; oxidation resistance

随着航空航天技术的发展及武器装备的升级换代, 国防工业对极端环境服役材料的需求日益迫切, 耐高温、抗烧蚀材料的开发与应用亦备受科研人员关注。超高温陶瓷(UHTCs), 是指在高温环境

(2 000 °C 以上)和反应气氛中(如原子氧环境)能够保持化学稳定的一种特殊材料, 主要涵盖过渡金属硼化物、碳化物和氮化物材料, 如碳化锆(ZrC)、碳化铪(HfC)、碳化钽(TaC)、碳化钛(TiC)、硼化锆(ZrB₂)、

收稿日期: 2022-02-08。 修订日期: 2022-03-30。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1902400); 国家自然科学基金青年基金(11902033)。

第一作者: 邢 悦(1988—), 女, 博士, 助理研究员。

通信作者: 梁秀兵(1974—), 男, 博士, 研究员;

任素娥(1984—), 女, 博士, 工程师。

Received date: 2022-02-08. Revised date: 2022-03-30.

First author: XING Yue (1988—), female, Ph.D., Assistant Professor.

E-mail: xingyuequeen@163.com

Correspondent author: LIANG Xiubing (1974—), male, Ph.D., Professor;

REN Su'e (1984—), female, Ph.D., Engineer.

E-mail: liangxb_d@163.com; sue_ren@bit.edu.cn.

硼化钨(HfB_2)、氮化钽(TaN)、氮化钨(HfN)等, 熔点通常在 $3\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上^[1], 如图 1 所示。超高温陶瓷因其较难熔金属密度更小、承受温度更高, 较炭/炭(C/C)或炭/碳化硅(C/SiC)复合材料抗氧化烧蚀性能更优异, 而受到了国内外学者的极大关注。其主要应用于高超音速导弹、航天飞机等飞行器的热防护系统, 作为翼前缘、端头帽以及发动机的热端, 是难熔金属、 C/C 、 C/SiC 的最佳替代者, 也是超高温领域非常有发展潜力的一类材料。然而, 超高温陶瓷材料的本征脆性和较差的抗热冲击性能一直都是限制其进一步工程应用的主要障碍^[2-9], 这些问题限制了其在航天器大气层再入、火箭推进系统、超音速飞行等高温及大温度梯度的极端环境中应用。

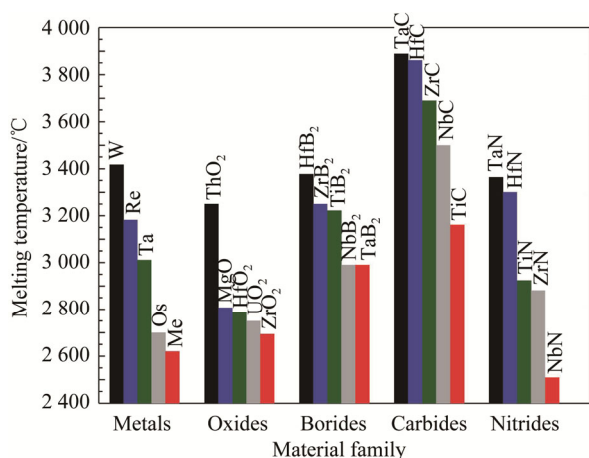


图 1 难熔系列材料的熔点比较图^[1]

Fig. 1 Comparison of the melting temperatures of the most refractory members of several classes of materials^[1]

石墨烯是呈蜂巢晶格的二维碳纳米材料, 自 2004 年被机械剥离出来以来, 受到了极大的关注^[10]。单层石墨烯具有优异的力学性能, 是有史以来被报道的强度最高的材料, 其理论弹性模量为 1 TPa ^[11], 同时具有非常高的导热性 $[5\,000\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})\text{以上}]$ 、大表面积 $(2\,630\text{ m}^2/\text{g})$ 、室温高电子迁移率 $[1.5\times 10^4\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})]$ 和 130 GPa 的固有高拉伸强度^[12]。石墨烯的独特本征性能, 常被作为添加相来增强增韧陶瓷基体, 使其成为陶瓷复合材料中理想的增强材料, 实现复合材料的功能化和结构化^[13-18]。石墨烯在陶瓷基体中的均匀分散和及其与陶瓷基体之间的界面结合状态, 直接影响着复合材料的性能^[19-23]。石墨烯/超高温陶瓷基复合材料可按陶瓷系列类型来分类, 包括但不限于碳化物、硼化物、氮化物体系, 如图 2 所示, 具体研究工作从制备工艺、微观结构到仿生构筑、宏观性能亦均有深入。石墨烯陶瓷复合材料综合性研究进展逐年增加^[24-29], 但迄今为止基于石墨烯/

超高温陶瓷基复合材料的研究进展^[30]却鲜有报道。本文就制备工艺, 微观结构, 复合材料的宏观力学、抗氧化、抗热震等性能及机理对近年来国内外在石墨烯/超高温陶瓷基复合材料领域的研究成果进行综述, 着重论述石墨烯对超高温陶瓷的增韧作用及机理, 并对面临的挑战和未来发展进行展望。

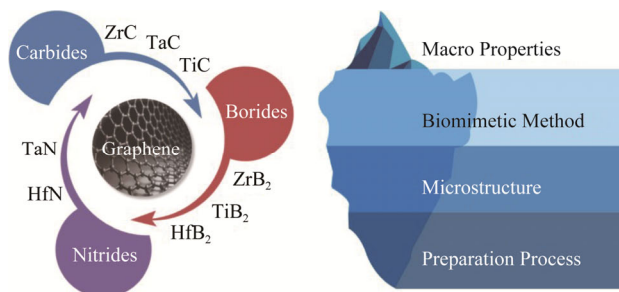


图 2 石墨烯/超高温陶瓷复合材料分类及相关研究示意图
Fig. 2 Classification of different types of graphene/ultrahigh-temperature ceramics (UHTCs) and research schematic

1 石墨烯/超高温陶瓷复合材料的制备工艺

选择合适的制备工艺是获得理想复合材料结构与性能的关键。目前, 石墨烯/超高温陶瓷基复合材料主要是通过粉末烧结致密化工艺制得, 即先制备出石墨烯/超高温陶瓷复合粉体, 再进行烧结致密化得到具有一定致密度的块体复合材料。此法工艺简单、材料性能好、参数易调控, 目前大部分的石墨烯/超高温陶瓷复合材料均采用这类工艺进行制备。

在复合材料中, 第二相在基体材料中分散的好坏直接影响复合材料的性能。目前, 石墨烯作为第二相与陶瓷复合的方法主要有 2 类: 1) 先将石墨烯分散于液相中得到稳定的石墨烯悬浮液, 然后采用球磨湿混、磁力搅拌或超声分散等机械混合方式, 将石墨烯与陶瓷粉体直接混合, 再通过干燥得到复合粉体; 2) 将石墨烯与陶瓷前驱体同时加入到液相中, 机械搅拌的同时使前驱体发生水解共沉淀, 随后干燥获得复合粉体。相较于第 1 类方法, 第 2 类方法得到的复合材料更加均匀, 石墨烯的结构更加完整, 但是工艺较为繁琐。

致密化烧结是获得陶瓷复合材料至关重要的工艺环节, 其对复合材料的微观结构和宏观性能影响均较大, 主要烧结工艺包括无压烧结(PS)、反应热压烧结(RHP)、热压烧结(HP)、放电等离子烧结(SPS)等, 不同烧结工艺的加热时间长短各异, 如表 1 所示, 烧结反应和结构性能也随烧结工艺不同有所区别^[31-33]。

表 1 几种常用石墨烯/超高温陶瓷复合材料制备工艺的优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of different methods for preparation of graphene/UHTCs

Method	Advantages	Disadvantages
Pressureless sintering (PS)	Low cost; Large size; Near-net forming	High-sintering temperature; Low density
Reactive hot pressing (RHP)	Low-sintering temperature; Low cost	Component content uncontrollable
Hot pressing (HP)	High-uniformity; Large size	High-sintering temperature; Slow speed; High cost
Spark plasma sintering (SPS)	Fast speed; Low-sintering temperature; High density	High cost; Small size

众多烧结工艺中, SPS 因其烧结速率快、制得样品致密度高等特点在石墨烯/超高温陶瓷复合材料制备中的应用最为广泛。SPS 烧结时间短, 被证明是有利于保持石墨烯结构的工艺方法^[34–35]。石墨烯的引入会在烧结初期引起陶瓷颗粒重排, 其包裹机制会明显抑制晶粒生长; 在烧结后期则会因其碳结构^[36]起到助烧结作用。此外, 石墨烯还能提高陶瓷粉体的导电性和导热性, 增强的导电性在 SPS 过程中会使样品受热更均匀^[37]。

在以上多方面因素的协同作用下, 石墨烯通常会在烧结过程中有效抑制晶粒长大, 并帮助消除氧化物杂质以及孔隙缺陷, 从而增强陶瓷基体致密性。Nguyen 等^[38]采用 SPS 技术在 1900 °C、40 MPa 压力下保温 7 min 制备了相对密度为 100% 的石墨烯/ZrB₂-SiC 复合材料。结合多种测试手段对烧结行为和微观形貌进行了深入分析, 研究发现石墨烯的引入非但没有在烧结过程发生反应产生 B₄C 或 ZrC 相, 并且消除了陶瓷初始粉体中夹杂的氧化物杂质, 从而为强界面结合消除了阻碍。Akarsu 等^[39]通过实验证实了石墨烯的引入增强了 Zr_{0.25}Ti_{0.75}B₂ 陶瓷基体的致密性, 在加入 1% (体积分数) 石墨烯(GNPs)后, 样品的相对密度均提升至 99.3% 以上。这是由于 GNPs 对 ZrO₂ 和 TiO₂ 进行了碳热还原, 去除了结构中的氧杂质, 防止了气孔的堵塞, 使陶瓷基体几乎完全致密化。

2 石墨烯/超高温陶瓷基复合材料的性能研究

2.1 力学性能

2.1.1 石墨烯的增韧效果与增韧机制

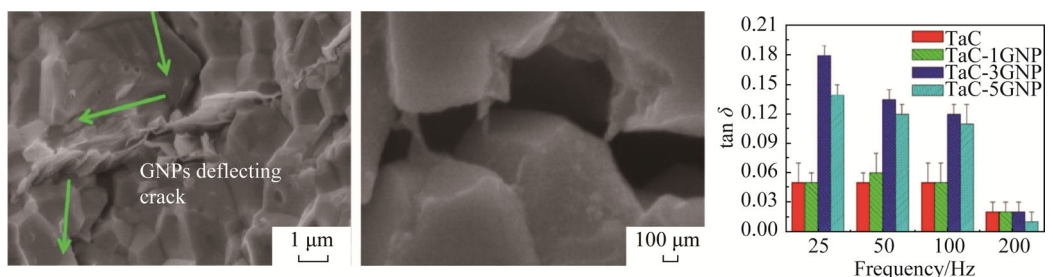
石墨烯纳米片因能够通过多种机制提高超高温陶瓷材料的力学性能而引起了人们的极大兴趣, 国内外学者早期的研究多围绕石墨烯对超高温陶瓷基体的增韧作用而开展。大量研究表明, 石墨烯的引入

增加了压坯的均匀性和致密性, 同时 GNPs 的包裹机制会明显抑制了晶粒生长; 这种内在机制及石墨烯纳米片与晶粒间的相互作用共同导致了裂纹抑制机制, 微观形貌中出现了裂纹偏转和裂纹桥接的现象, 从而实现了超高温陶瓷基体的增韧作用。

国外学者较早地开展了相关工作, 如 Nieto 等^[40]合成了石墨烯纳米片增强的 TaC 复合材料, 证实了石墨烯纳米片的引入抑制了晶粒生长, 改善了 TaC 陶瓷基体的致密度(97%), 并显著提高了基体的断裂韧性近 100%。复合材料微观形貌, 如图 3a 所示, 可见石墨烯纳米片对于高温陶瓷基体的增韧是多尺度效应共同作用的结果, 包括石墨烯纳米片的层间滑动、弯折等内在机制以及对晶粒的包裹、拔出等。Nieto 等^[37]又发现 GNPs 的添加将 25~100 Hz 频率的阻尼特性(tanδ)提高到了 300%, 如图 3b 所示。GNPs 通过能量耗散机制, 如 GNPs 的弯曲, 扭结和滑动, 在增韧的同时也改善了复合材料的阻尼行为。Yadhukulakrishnan 等^[36]、Asl 等^[41]同样选择通过引入石墨烯来增韧 ZrB₂ 陶瓷体系, 他们分别得到了致密度高达 97% 和接近完全致密(>99%)的复合材料。在力学性能方面, 体系的断裂韧性、弯曲强度均有大幅提高, 可见石墨烯的增强效果十分明显, 这是由石墨烯的裂纹偏转和裂纹桥接等增韧效应导致的。类似的研究工作在 TiB₂ 体系^[42]、TaB₂ 体系^[43]中同样被证实, 基底取向的 TiB₂ 可以以石墨烯为模板形核, 形成的取向晶体结构生长机制如图 3c 所示。以上研究工作均发现了同样的规律, 即体系中石墨烯纳米片有效地阻止了基体的晶粒生长, 且随着石墨烯添加量的增加, 复合材料致密度不断增加, 这是因为石墨烯纳米片通过界面反应导致氧化杂质的消除和有利相的形成, 从而促进了复合材料的致密化。通过微观形貌的观察, 发现复合材料的增韧是通过石墨

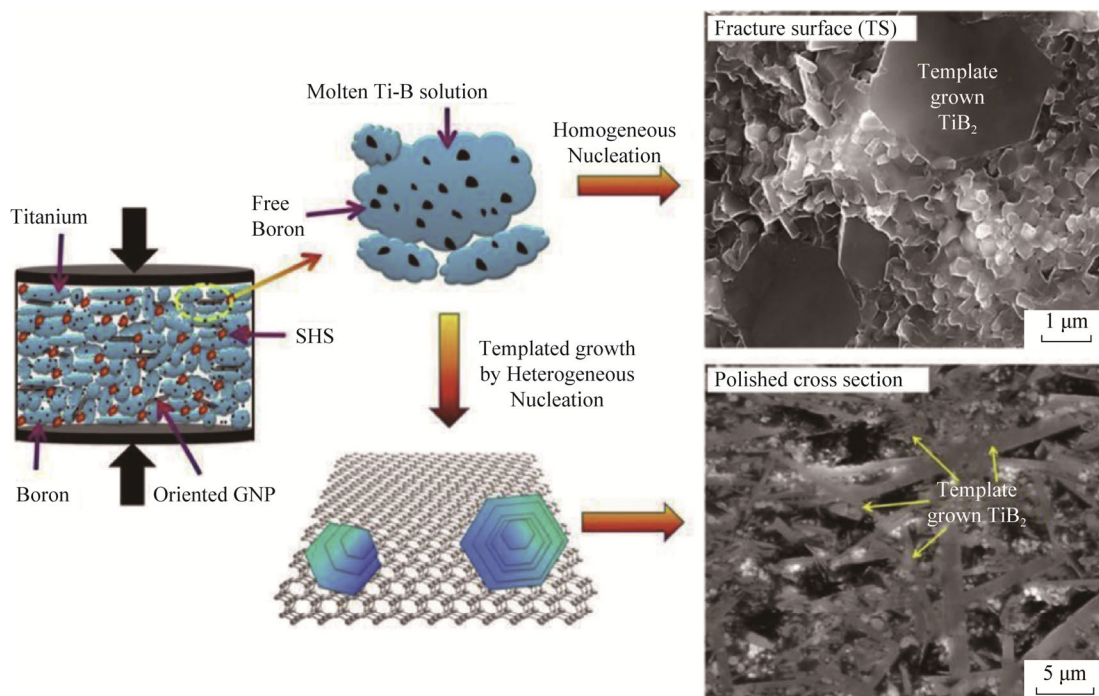
烯纳米片的包裹、拉出、裂纹偏转和裂纹桥接实现的。若 GNP 的添加量过高, 体系中石墨烯纳

米片的不均匀分布将引起团聚行为, 复合材料的密度和硬度则会随之下降。



(a) GNPs stacks sliding, deflecting a crack and multiple single GNPs bridging a crack^[40]

(b) Damping behavior ($\tan \delta$) of TaC-GNP at various frequencies^[37]



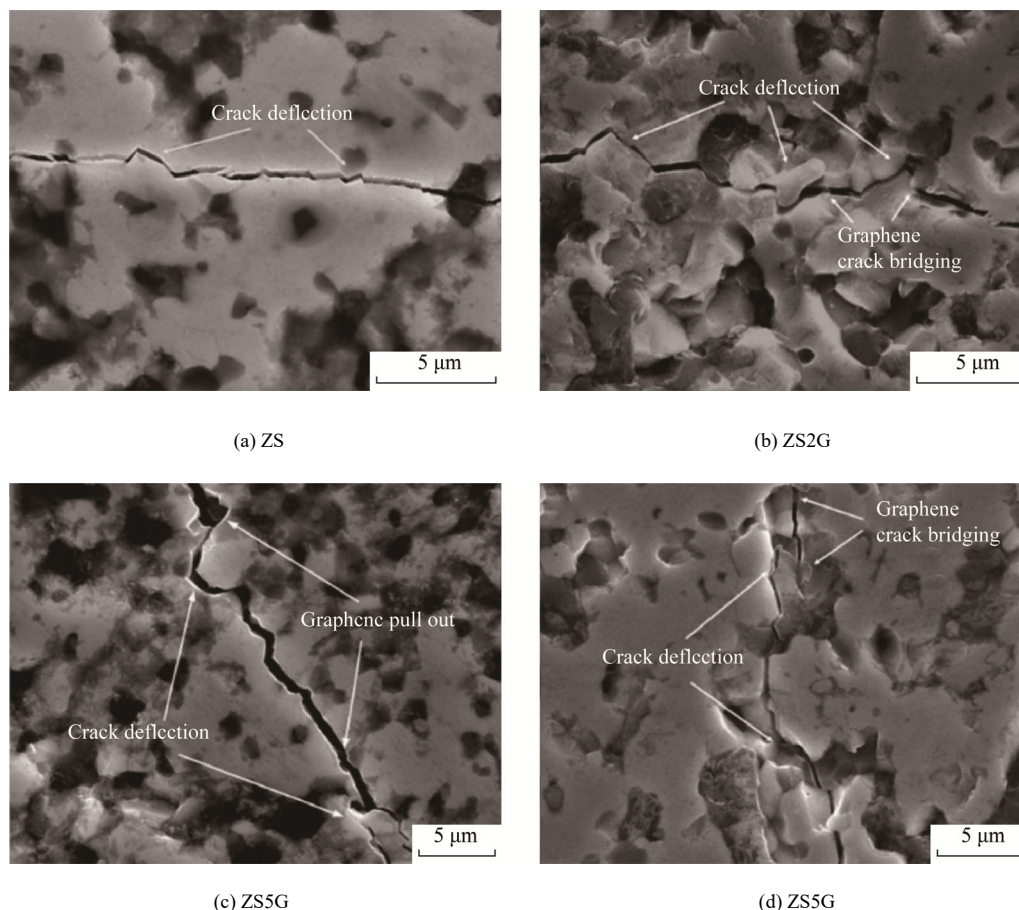
(c) Texture formation mechanism of TiB_2 -GNP composites^[42]

图 3 石墨烯纳米片增韧超高温陶瓷基体示意图

Fig. 3 Schematic diagram of ultra-high temperature ceramic matrix toughened by graphene nanoparticles (GNPs)

国内学者对石墨烯增韧超高温陶瓷的相关研究, 几乎是与国外学者在同一时段开始。哈尔滨工业大学韩杰才院士团队近几年针对超高温 ZrB_2 陶瓷基体, 通过各种方式将石墨烯纳米材料引入复合材料, 系统、详尽地研究了 ZrB_2 陶瓷基复合材料的宏观性能与材料微结构间的相互关系及影响机制。Zhang 等^[44]、An 等^[45]均采用将氧化石墨烯(GO)热还原成多层石墨烯纳米片(GNPs)的方式将石墨烯引入到 ZrB_2 -SiC 复合材料中, 在 SiC 晶须和石墨烯纳米片的协同作用下, 复合材料的弯曲强度和断裂韧性较纯 ZrB_2 陶瓷均得到了不同程度的提高。通过观

察复合材料的断口微观结构和压痕裂纹扩展路径分析了增韧机制, 如图 4 所示, 陶瓷复合材料断口处出现了石墨烯纳米片的裂纹桥接和拉拔, 促进了其增强复合材料的裂纹扩展。国内其他研究团队近两年也开始尝试用石墨烯来增韧超高温陶瓷基体以获得更有优异性能的复合材料^[46-48], 均发现即使采用不同工艺、不同基体体系, 随着纳米石墨烯用量的增加, 断裂韧性呈现出了线性增加趋势。进一步证实了石墨烯纳米片包裹在陶瓷颗粒周围, 抑制了晶粒的生长, 主要增韧机制是裂纹桥接、裂纹止裂和裂纹偏转。



ZS: $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$; ZS2G: $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ -2% (in volume) graphene; ZS5G: $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ -5% graphene.

图4 ZS 及其与石墨烯的复合材料的典型的压痕裂纹扩展 SEM 照片^[44]

Fig. 4 SEM images of typical indentation crack propagation of ZS and ZS-graphene composite^[44]

2.1.2 石墨烯引入对动态力学与摩擦学性能的影响

陶瓷材料的动力响应较弱,这与其微观结构中的刚性共价键或离子键有关,尽管传统的纤维添加剂增强了其动力响应,但由于其非均相分散和结构损伤,动力响应仍然局限于一个阈值,严重制约了陶瓷材料的广泛应用。然而,石墨烯因其优异的平面内力学性能被普遍认为是一种良好的替代增强材料。Zhang 等^[49]开发了一种可扩展的化学组装工艺来制造 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ /石墨烯复合材料并研究了其动态力学性能。与未添加石墨烯前相比, $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ /石墨烯复合材料(5.2%,体积分数)的动态应变从 0.095% 增加到 0.226%,动态应力从 1.50 GPa 增加到 1.92 GPa,增加了 28%。作者采用有限元方法模拟了动态应力分布局部化、裂纹形态和断裂过程,分析了石墨烯的增韧机理,此工作为制备动态响应强的石墨烯增强陶瓷复合材料提供了参考。

异相界面的力学性能对石墨增强复合材料的性能至关重要。Zhang 等^[50]将石墨烯夹在 2 个稳定层之间,构建了 12 个界面模型 ZrB_2 表面(即模拟 ZrB_2 /

石墨烯/ ZrB_2 3 层),并利用密度泛函理论系统研究了 ZrB_2 基体与石墨烯纳米片间异相界面的结构、黏附、解理和滑动,并与现有实验数据进行了比较。结果表明, ZrB_2 基体材料的表面化学性质在很大程度上决定了界面结构和界面相互作用的性质,2 种界面类型的界面键合机制是不同的: Zr-C 界面具有较强的化学键合,从而具有较高的抗裂纹扩展和界面滑动能力,其对机械应力的响应受到石墨烯褶皱的显著影响; B-C 界面通过较弱的 $\pi\text{-}\pi$ 叠加作用,则容易产生界面脱黏和剪切变形,表现出与二维材料异质结构相似的特性。此研究工作的理论结果为石墨烯/陶瓷复合材料的界面结合机制提供了参考,为陶瓷复合材料的合成提供了有效设计方案。

石墨烯除了具有增韧陶瓷基体的作用外,也在其他力学性能方面起到了积极的作用。Asl、Nguyen 等近两年分别将石墨烯纳米片引入到 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ^[51] 和 TiC ^[52] 陶瓷体系中,研究了复合材料的纳米压痕特性,特别是载荷-位移曲线中的突波现象,研究表明石墨烯有助于获得更细密的微观结构,并且提升

了试样的抗弯强度。Kovalčíková 等^[53]研究了不同石墨烯纳米片添加量对 $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ 陶瓷基体材料微观组织形貌、力学性能和摩擦学性能的影响。研究发现, 添加 GNP 对耐磨性能也有显著提高, 但对硬度有负向影响。该工作也进一步证实了 Akin 等^[54]的研究结果, 2 份工作的研究体系相同, 实验规律也相吻合; Ocak 等^[55]在对 ZrC-TiC-GNP 体系的研究中, 也发现了同样的规律。

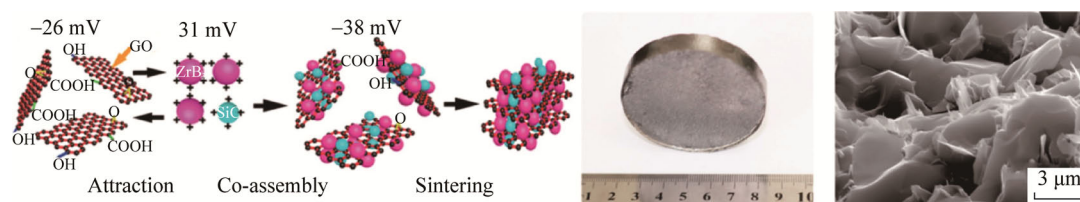
2.1.3 仿生结构设计对力学性能的影响 启发于自然界, 国内外研究人员通过多组分、跨尺度微结构设计构建仿生陶瓷, 在仿生珍珠贝层状、“砖-泥”结构和纤维独石陶瓷方面做了不少工作。

哈尔滨工业大学团队借助仿生设计理念, 实现了从纳米尺度到宏观尺度的层次有序结构构筑, 从而利用石墨烯提高超高温陶瓷基体的韧性。团队仿生构筑了“自下而上”组装的石墨烯/ $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 微观-宏观层状结构^[56], 观察到了 ZrB_2 陶瓷颗粒均匀分布在连续的多层石墨烯网络中。经过 SPS 方法致密化, 石墨烯/陶瓷复合材料中形成了压缩和拉伸交替层, 进一步提高了复合材料的断裂韧性; 复合材料同时展现出了高强(522 MPa)和高韧($9.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)特性, 其断裂韧性是非层状结构的 2 倍多。随后, 如图 5a 的层次化结构^[57]、如图 5b 所示的大孔石墨烯网络结构^[58]均被此团队构建成功, 石墨烯在基体中形成了三维连续网络, 并在复合材料内部形成了弱晶界界面和最佳热导路径, 可大幅增强复合材料的韧性。内在机理是石墨烯薄片在基体中的出现了裂纹桥接、拔出、分支、偏转等现象, 释放了晶界界面压

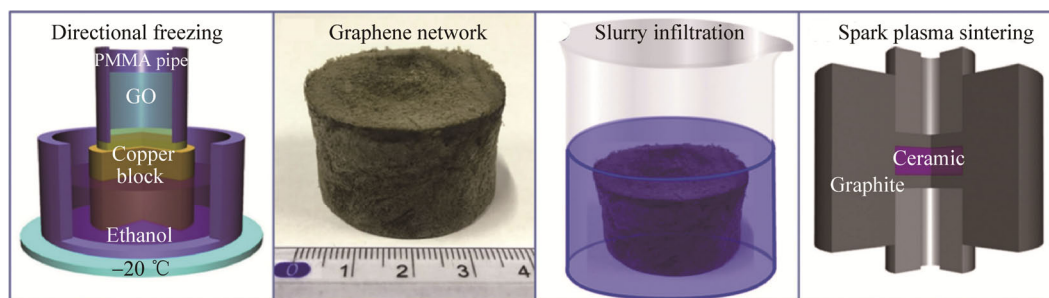
力, 阻碍了蠕变变形, 从而增强复合材料的宏观性能。在图 6a 所示的双复合“砖-泥”陶瓷结构中, Cheng 等^[59]提出通过构建双复合材料等轴结构来获取各向同性的具有弱界面的增韧 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 陶瓷的理想方法, 体系中 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ -石墨烯作为弱界面, 实现了对 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 陶瓷材料的多尺度增韧。后续, 又制备了面内各向同性的非轴向排列 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}/\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ -石墨烯短纤维独石陶瓷及连续纤维独石陶瓷^[60-61], 如图 6b 所示。这一系列研究表明不仅致密度、纤维直径对纤维独石陶瓷微观结构和性能有显著影响, 纤维片排布角度也会影响纤维独石陶瓷的微结构和宏观性能。

在微-纳尺度, 石墨烯可以抵抗裂纹尖端之前局部损伤引起的裂纹萌生; 在宏观尺度, 多组分间弹性模量的失配抑制裂纹扩展, 迫使任何初始裂纹连续改变方向, 从而通过裂纹偏转和分叉降低裂纹尖端应力, 抑制裂纹扩展, 提升断裂韧性, 最终通过石墨烯拔出与桥联的微观增韧行为以及裂纹偏转与分叉的宏观增韧行为实现多尺度复合增韧的效果。在微观增韧(包括晶须的桥接、拔出和还原氧化石墨烯)与宏观增韧(包括裂纹偏转、分叉和分层)的协同作用下, 复合陶瓷的断裂韧性得到了显著提高。Bai 等^[62]采用多尺度结构设计来提高 HfB_2 陶瓷韧性工作也证实了这点。

以上所介绍的各类石墨烯增韧超高温陶瓷复合材料各自基于不同的体系, 各具特点、各有侧重。表 2 列举了上述各类典型石墨烯/超高温陶瓷复合材料的力学性能。



(a) Schematic for the preparation and SEM of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}/\text{graphene}$ composites (2.0%)^[57]



(b) Synthesis of ZC-SiC-graphene composite^[58]

图 5 仿生构筑复合陶瓷制备过程示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the preparation process of different biomimetic composite ceramics

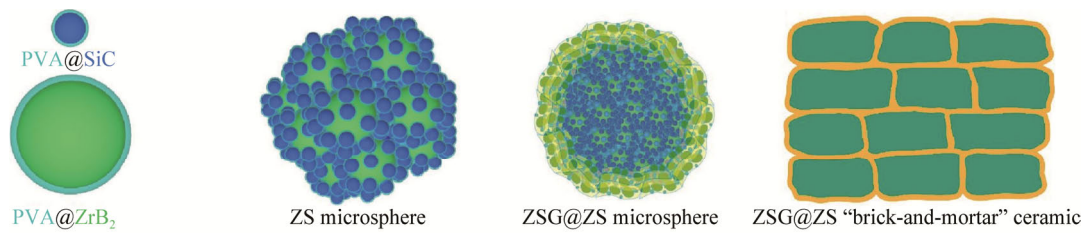
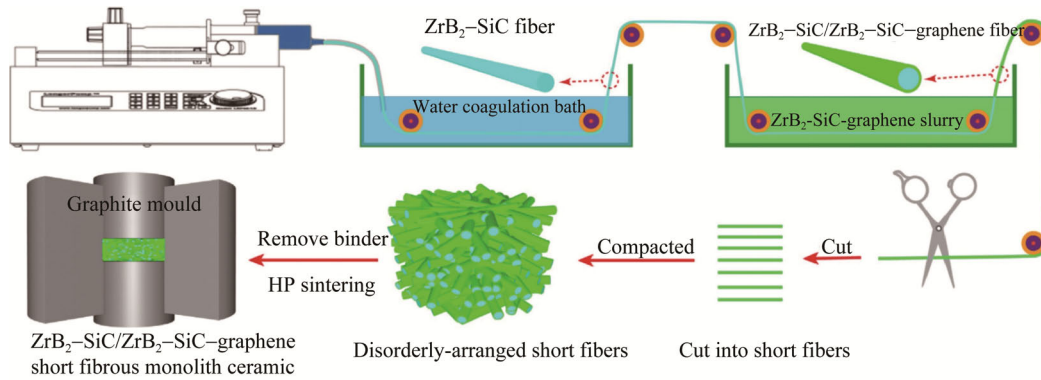
(a) Schematic diagram of the preparation process of $\text{ZrB}_2\text{-SiC-graphene@ZrB}_2\text{-SiC}$ dual composite ceramics^[59](b) Schematic diagram of preparation of $\text{ZrB}_2\text{-SiC/ZrB}_2\text{-SiC-graphene}$ short fibrous monolithic ceramic^[60]

图 6 各类仿生构筑复合陶瓷制备过程示意图

Fig. 6 Schematic diagram of the preparation process of different biomimetic composite ceramics

表 2 典型石墨烯/超高温陶瓷复合材料力学性能

Table 2 Mechanical characteristics of typical graphene/ultra-high temperature ceramic composites

UHTC	Composition	Production condition	$\rho_{\text{rel}}/\%$	σ_f/MPa	H_V/GPa	$K_{IC}/(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$	Reference
ZrB_2	$\text{ZrB}_2\text{-6% (in volume) Graphene (G)}$	SPS, 1 900 °C, 15 min, 70 MPa	96.90	316±85	14.0±0.6	2.77±0.06	[36]
	$\text{ZrB}_2\text{-25% (in volume) SiC-5% (in mass) G}$	HP, 1 850 °C, 1 h, 20 MPa	99.10		15.7±0.5	6.4±0.4	[41]
	$\text{ZrB}_2\text{-25% (in volume) SiC}_w\text{-7.5% (in mass) G}$	SPS, 1 900 °C, 7 min, 40 MPa	>99.700		22.2	6	[44]
	$\text{ZrB}_2\text{-20% (in volume) SiC-5% (in volume) G}$	HP, 1 950 °C, 1 h, 30 MPa	99.20	1 055±64	22.76±2.07	7.32±0.37	[45]
	$\text{ZrB}_2\text{-20% (in volume) SiC-5% (in volume) G}$	HP, 1 950 °C, 1 h, 30 MPa	98.50	764±38		6.6±0.3	[46]
	Bioinspired G/ $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$	SPS, 1 950 °C, 15 min, 30 MPa		522±42		9.45±0.74	[56]
	25% (in volume) $\text{ZrB}_2\text{-SiC-G (ZSG)@75% (in volume) ZrB}_2\text{-SiC (ZS)}$	SPS, 1 850 °C, 10 min, 30 MPa	96.20	220±10		4.96±0.42	[59]
	ZS/ZSG-short fibrous monolithic ceramics	HP, 1 900 °C, 1 h, 50 MPa	95.60	259±28		7.21±1.25	[60]
	ZS/ZSG-0°	HP, 1 900 °C, 1 h	95.20	313±21		10.42±0.98	[61]
TiB_2	$\text{TiB}_2\text{-4% (in volume) G}$	SPS, 1 400 °C, 10 min, 50 MPa	94.20		>20.0	5.9±0.5	[42]
	$\text{TiB}_2\text{-TiN-MgO-2% (in mass) SiC}_w\text{-0.4% (in mass) G}$	Two-step sintering (TSS)	100.00	1 006.3	21.2	8.8	[48]
	$\text{TiB}_2\text{-20% (in mass) SiC-2% (in mass) GNPs}$	HP, 2 100 °C, 90 MPa	99.90	680±6	21.7±0.8	6.2±0.3(10%, in mass)	[53]
	$\text{TiB}_2\text{-15% (in volume) SiC-5% (in volume) G}$	SPS, 1 800 °C, 5 min, 40 MPa	99.90		18.7±0.3	6.4±0.4	[54]
TaB_2	$\text{TaB}_2\text{-20% (in volume) SiC-3% (in mass) G}$	SPS, 1 850 °C, 10 min, 50 MPa	96.10		16.66±0.31	6.20±0.31	[43]
HfB_2	$\text{HfB}_2\text{-SiC}_w\text{-reduced graphene oxide/W}$	SPS, 1 800 °C, 10 min, 35 MPa	97.50	461±11		14.2±0.6	[62]
ZrC	$\text{ZrC-17% (in volume) TiC-3% (in volume) G}$	SPS, 1 700 °C, 40 MPa	99.49		15.16	5.17	[55]
	$\text{ZrC-19.6% (in volume) SiC-1.9% (in volume) G}$	SPS, 1 750 °C, 10 min, 30 MPa	97.60	220±13		4.26±0.14	[58]
TiC	$\text{TiC-5% (in mass) G}$	SPS, 1 900 °C, 10 min, 40 MPa	95.60	532	2 703		[52]
TaC	$\text{TaC-5% (in volume) G}$	SPS, 1 850 °C, 10 min, 100 MPa	98.80		>20	11	[40]
	$\text{TaC-SiC-1% (in mass) G}$	SPS, 1 600 °C, 3 min, 30 MPa	99.30	570		5.8(1.5%)	[47]

ρ_{rel} is relative density, σ_f is flexural strength; H_V is Vickers hardness, K_{IC} is fracture toughness.

2.2 热学性能

石墨烯具有优异的电学及热学等性能, 室温电子迁移率约 $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 、导热率高达 $5.3 \times 10^3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[63]; 在超高温陶瓷材料中, 石墨烯的引入会增加基体材料的导热系数, 使材料局部过热区域加速散热, 从而延长了材料的使用寿命。

张宝玺^[64]测试了 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ /石墨烯复合材料在不同温度条件下的热扩散系数, 发现复合材料热扩散系数会随着石墨烯含量的增加而增加。常温条件下, 引入石墨烯后, 复合材料热扩散系数增加了 53.7%; 1 000 °C 条件下, 复合材料热扩散系数增加了 42.0%。复合材料热导率也有相同变化趋势, 作者认为石墨烯的加入和高温还原对石墨烯结构中各种缺陷的修复增强了基体陶瓷材料的热扩散系数。然而, 当石墨烯中存在大量结构缺陷时, 其面内缺陷会形成声子离散, 从而影响其面内热导率; 随着缺陷浓度的增加, 热传输由高热传输模态转变为离散传输模态。在离散模态和温度的耦合作用下, 石墨烯的热传输效率显著下降。Simonenko 等^[65]在 $\text{HfB}_2\text{-30%}(\text{体积分数})\text{SiC}$ 材料体系中引入 2% 石墨烯得到了类似的结果, 复合材料整体导热系数从 $113 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 提高到 $164 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 提高约 45%。Chen 等^[66]在对 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ /石墨烯复合材料的研究中, 也证实了石墨烯的引入会大幅提高陶瓷基体的热扩散系数、热导率及比热容。过量的添加会导致复合材料导热系数的衰减, 这是由于团聚等现象使石墨烯本身导热系数下降, 并且伴随陶瓷基体晶粒尺寸减小, 孔隙率增加等现象出现。

石墨烯在与陶瓷基体复合过程中会产生热导界面, 并构建三维高热传输路径, 因此可作为优良的热界面材料以增强基体材料的导热系数及热导率。另外, 石墨烯的加入带来了额外的有效声子传输路径, 因此导热系数会随石墨烯含量的增加而增加。

2.3 抗热震性能

热冲击性能差的突出问题限制了超高温陶瓷航天部件在大气层高速再入的高温及大温度梯度等极端环境下的广泛应用。高温极端复杂环境下, 晶须和纤维等传统增韧相的损伤和失效限制了陶瓷基体的高温力学性能。而石墨烯优异的力学和热学性能可以提高陶瓷基复合材料的韧性和热力学性质。较早开始研究石墨烯/超高温陶瓷抗热震性能的是哈尔滨工业大学研究团队, Zhang 等^[57]通过静电组装仿生构筑了一种层次化结构, 研究发现在增韧

$\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复合材料的同时可增强其抗热震性能。石墨烯在复合材料内部形成了弱晶界界面和最佳热导路径, 与纯 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复合材料相比, 热冲击后的残余强度在 400 °C 和 500 °C 时分别提高了 74.8% 和 304.4%。Cheng 等^[59]通过构建等轴结构来获取各向同性的具有弱界面的增韧 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 陶瓷, $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ -石墨烯作为弱界面, 实现了对 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 陶瓷材料的多尺度增韧, 加之同轴结构的设计, 又进一步提高了复合材料的损伤容限和临界热震温差, 最终获得了临界热震温差高达 861 °C 的优异抗热冲击性能。

2020 年, 国内外又涌现了一些较新的相关研究工作^[66-68]。Cheng 等^[66]为了克服氧化石墨烯(GO)在加热干燥过程中的热团聚问题, 采用静电自组装和液氮辅助冷冻干燥工艺合成了三维 $\text{GO}/\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复合泡沫材料, $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 陶瓷颗粒均匀地嵌在石墨烯网络的壁面上。烧结后, 通过调节还原氧化石墨烯(rGO)的体积含量, 获得了不同显微组织和性能的 $\text{rGO}/\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 陶瓷, 分别记为 20rGO/ $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 、25rGO/ $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 、30rGO/ $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 。石墨烯的引入虽然一定程度上牺牲了其抗弯性能, 但其导热系数、断裂韧性、断裂功和抗热震性能都有不同幅度的提高, 30rGO/ $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 陶瓷的临界热冲击温差为 650 °C, 远高于 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 陶瓷的 340 °C、20rGO/ $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 和 25rGO/ $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 陶瓷的 410 °C。Wang 等^[68]通过扫描电子显微镜(SEM)观察和有限元模拟分析, 系统研究了石墨片改性 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 陶瓷尖锐前缘(SLEs)的热冲击性能。研究表明, 热冲击行为对楔角 θ 敏感, 当 θ 从 12° 降至 9° 时, 临界失效温度显著降低约 35%; 叶尖曲率半径和叶尖厚度的增加会导致其抗热震性能降低; 热冲击形成的裂纹通常在前缘中点附近萌生并主要沿冷却方向传播。此工作有助于进一步了解 SLEs 的热冲击特性, 为前缘部件在日后的工程设计和在高超声速飞行器中的应用奠定了理论基础。

石墨烯的增韧作用使其能够抵抗由于热冲击、化学侵蚀和高速等离子体流造成的开裂; 其高导热特性明显降低试样中的热梯度, 形成了快速热传导路径, 避免了局部过热从而减少了引发裂纹形核和扩展的热冲击; 其抗氧化作用在氧化层的界面处抑制了开裂及氧深入样品, 从而保护了底层未氧化的亚层免受结构损伤。尤其超高温陶瓷发生严重开裂主要是由于热冲击过程, 这些大裂纹又会进一步促进氧的渗透, 从而加速氧化层的形成和未氧化材

料的消耗。石墨烯通过影响陶瓷基体的力学、热学及抗氧化性能,进而改善了其抗热震性能。

2.4 抗氧化性能

增强超高温陶瓷基体的力学性能是使其成为工程化应用的关键,同时,超高温陶瓷的抗氧化性能亦至关重要。新型航天器在高焓超声速飞行条件下,其热端部位将受到剧烈的热/力/氧等多因素耦合作用下的烧蚀破坏,造成超高温陶瓷材料表面较为严重的机械剥离,结构完整性降低,并一定程度上削弱材料的超高强度。因此,氧化行为的改善是极端环境服役下超高温陶瓷材料至关重要的研究方向。最早开展抗氧化性能研究的是 Nieto 研究团队^[69],他们采用 SPS 工艺制备了石墨烯纳米片(GNPs)增强 TaC 复合材料,并采用大气等离子体氧化烧蚀实验[实测表面热气流温度($2\ 575\pm55$) °C]证明了石墨烯可以显著降低材料的表面烧蚀温度,从而大大提高复合材料的抗氧化性能。

在近两年的几份最新研究工作^[65,69–73]中,研究学者们均发现了 GNPs 的引入有效增强了超高温陶瓷基体的抗氧化性能。Akarsu 等^[70]发现引入 GNP 后, $\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{B}_2$ 外层氧化层厚度分别从 $130\ \mu\text{m}$ 降低到 $100\ \mu\text{m}$ ($1\ 100\ ^\circ\text{C}$, 氧化 180 min)以及从 $220\ \mu\text{m}$ 降低到 $200\ \mu\text{m}$ ($1\ 200\ ^\circ\text{C}$, 氧化 180 min),这是由于石墨烯纳米片的包裹导致了晶粒密封并增强了其抗氧化能力,抑制了氧通过晶界的涌入。Simonenko 等一直致力于超高温陶瓷在超音速空气喷射过程中的行为研究,在其 2022 年最新的一份工作^[65]中,研究了石墨烯改性 $\text{HfB}_2\text{--SiC}$ 陶瓷体系在超音速气流中长期暴露(2 000 s)下的抗氧化性能。实验发现,添加石墨烯后,复合陶瓷在高焓值($779\ \text{W}/\text{cm}^2$)气流加热下表面温度并未超过 $1\ 700\ ^\circ\text{C}$,这相比于未添加石墨烯的 $\text{HfB}_2\text{--SiC}$ 陶瓷体系降低了 $650\sim700\ ^\circ\text{C}$,作者推测这与陶瓷中分布的石墨烯增加了水冷模型的散热能力有关,这是由于石墨烯的引入提高了材料的热传导系数。作者还进一步研究了石墨烯改性陶瓷材料在气动加热过程中氧化表面和近表面微观结构的特性,数据表明在高焓超声速气流影响下导致的局部表面过热过程中,石墨烯片的掺杂能够显著抑制 $\text{HfB}_2\text{--SiC}$ 超高温陶瓷的性能衰减过程。

石墨烯的导热系数较高,将其引入陶瓷基体后,复合材料暴露在等离子体流中的热梯度明显降低,导热系数随之显著增加,从而增强了热量的扩散和传导并避免了局部受热过高^[65,69]。不仅如此,石墨烯通过包裹、缠绕晶粒及穿插在晶粒之间使氧气通

过晶界的扩散变得困难,甚至“封闭”氧化晶界及扩散路径,如图 7 所示。石墨烯的增韧作用同时也抑制了裂纹的产生和扩展,从而阻止了氧的快速渗透,裂纹对于阻碍氧化速率至关重要。除上述物理途径外,石墨烯亦会通过发生化学反应消耗掉氧气,削弱氧对陶瓷基体的侵蚀,起到保护作用,从而增强陶瓷基体抗氧化能力。在碳化物陶瓷体系中,石墨烯还提供了将氧化物还原为碳化物所需的碳源,通过诱导局部还原抑制了氧化层的形成。当然,科研人员也证实,石墨烯在等离子体流的恶劣条件下仍有较高的生存能力,结合 SEM、透射电子显微镜等观测方式,他们发现较多石墨烯在氧化过程中几乎没有受到损伤^[69]。

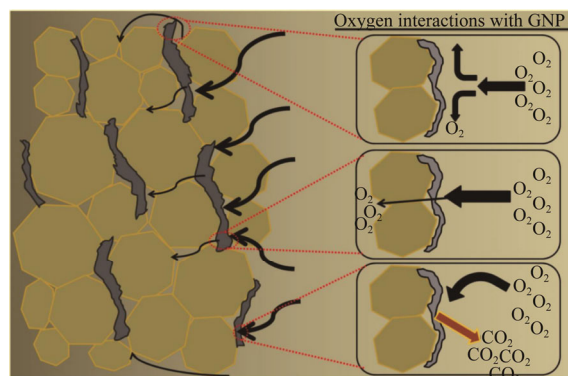


图 7 石墨烯纳米片在氧扩散过程中的影响作用图示^[69]
Fig. 7 Schematic illustrating effect of GNP on oxygen diffusion into sample^[69]

石墨烯通过物理和化学双重途径在整个氧化过程中阻碍了氧的流入,其所导致的热导率增强、微观结构相互作用和局部还原条件的形成,使陶瓷基体的抗氧化性能在上述协同作用下显著增强。

3 存在的问题

石墨烯在超高温陶瓷基体中的均匀分散,经研究证明均可达到明显的增强增韧的效果,也在一定程度上提高了复合材料的抗氧化、抗热震等性能。但石墨烯在陶瓷材料中的应用总体而言仍处于起步阶段,尚存在诸多问题需要国内外学者展开深入研究:

1) 制备工艺的优化问题。首先是石墨烯的均匀分散问题,因两相间的强化学插入和弱 van der Waals 相互作用,很难实现石墨烯在陶瓷基体中的均匀分散,当添加量增大时,团聚问题尤为严重,并导致复合材料力学、电学、热力学等方面的性能有所下降。为了进一步最大化其正向作用,石墨烯

的有效分散和基体与石墨烯之间适宜的界面结合是关键因素。可采用原位聚合、功能化改性等化学方法, 亦可通过加入添加剂(分散剂、助磨剂等)、电荷吸引、加强机械混合等物理方法来提高石墨烯的分散性。其次, 超高温陶瓷材料在制备与加工成型过程中很容易引入缺陷, 这些缺陷会对复合材料各项宏观性能产生巨大影响。目前, 烧结过程中, 石墨烯自身的变化、其对陶瓷基体晶粒控制作用等机制研究较少, 机制尚不完全清楚, 且工艺多采用等离子烧结方式, 未来还需要摸索低温致密化烧结等其他烧结工艺, 并深入研究微观形貌的调控方法。

2) 石墨烯作用机理问题。石墨烯提高基体抗氧化性能, 抗热震性能的研究均尚少尚浅, 多种机制协同作用尚不明确, 仍有大量未知的机理需要探索, 许多实际应用的问题需要克服; 然而, 这部分工作对于理解石墨烯在体系中所扮演角色和进一步优化体系性能都至关重要。尤其是陶瓷与石墨烯之间的界面尚不清楚, 需要进一步研究界面黏附断裂能、其对裂纹速率和温度的依赖关系以及加工温度和环境对界面黏附断裂能的影响。科研人员可利用分子动力学方法, 建立相关的 COMPASS 力场模型, 从分子角度研究石墨烯对超高温陶瓷的作用, 建立微观结构与宏观力学性能之间的映射关系, 揭示其机理。

3) 极端环境性能验证考核不足问题。超高温陶瓷材料的高温力学强度和热防护能力是评价其性能的两项关键指标, 现有研究主要集中在石墨烯/超高温陶瓷复合材料在室温下的各项力学性能和中高温条件下的抗氧化烧蚀能力; 而为满足下一代航天器更高飞行马赫数下的服役需求, 亟待开展新型石墨烯增强超高温陶瓷复合材料在 2 000 °C 以上的超高温力学强度和抗氧化烧蚀性能的考核验证研究。

4 结语

近年来, 石墨烯/超高温陶瓷复合材料激发了材料科学界的兴趣, 石墨烯优异的综合性能在扩展陶瓷材料的应用方面具有巨大的潜力。石墨烯的包裹晶粒、裂纹偏转和裂纹桥接等现象实现了对超高温陶瓷基体的增韧作用, 通过物理化学耦合效应抑制了基体的氧化过程, 又通过影响陶瓷基体的力学、热学进一步改善了其抗热震性能。当然, 目前相关研究还相对薄弱, 仍有很多问题需要解决和进一步挖掘, 也因此使该领域的科研工作具有重要的现实意义。相信随着研究工作的深入, 石墨烯超高温陶

瓷的应用方向会更加广泛, 可靠性也会得到进一步的提高。

参考文献:

- [1] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, TALMY I G, et al. Refractory diborides of zirconium and hafnium[J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(5): 1347–1364.
- [2] CENTENO A, ROCHA V G, ALONSO B, et al. Graphene for tough and electroconductive alumina ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2013, 33(15–16): 3201–3210.
- [3] MIRANZO P, RAMÍREZ C, ROMÁN-MANSO B, et al. *In situ* processing of electrically conducting graphene/SiC nanocomposites[J]. *J Europ Ceram Soc*, 2013, 33(10): 1665–1674.
- [4] YAZDANI B, XIA Y, AHMAD I, et al. Graphene and carbon nanotube (GNT)-reinforced alumina nanocomposites[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2015, 35(1): 179–186.
- [5] MARKANDAN K, TAN M T T, CHIN J, et al. A novel synthesis route and mechanical properties of Si-O-C cured yttria stabilised zirconia (YSZ)-graphene composite[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(3): 3518–3525.
- [6] CHO J, BOCCACCINI A R, SHAFFER M S P. Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes[J]. *J Mater Sci*, 2009, 44(8): 1934–1951.
- [7] 陈丽敏, 索相波, 王安哲, 等. ZrB₂ 基超高温陶瓷材料抗热震性能及热震失效机制研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(9): 1235–1243. CHEN Limin, SUO Xiangbo, WANG Anzhe, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(9): 1235–1243.
- [8] 王帅, 金鑫鑫, 董丽敏, 等. 多孔硼化锆-碳化硅-石墨超高温陶瓷的抗热冲击性能[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(6): 766–771. WANG Shuai, JIN Xinxin, DONG Limin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(6): 766–771.
- [9] 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. ZHANG Xinghong, HU Ping, HAN Jiecai, et al. *Chin Sci Bull(in Chinese)*, 2015, 60(3): 257–266.
- [10] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666–669.
- [11] GÓMEZ-NAVARRO C, BURGHARD M, KERN K. Elastic properties of chemically derived single graphene sheets[J]. *Nano Lett*, 2008, 8(7): 2045–2049.
- [12] ZHU Y, MURALI S, CAI W, et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(35): 3906–3924.
- [13] 胡洋洋, 许崇海, 肖光春, 等. 氧化铝/氧化石墨烯复合陶瓷的制备及性能[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(3): 432–437. HU Yangyang, XU Chonghai, XIAO Guangchun, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(3): 432–437.
- [14] BALÁZSI C, FOGARASSY Z, TAPASZTÓ O, et al. Si₃N₄/graphene nanocomposites for tribological application in aqueous environments prepared by attritor milling and hot pressing[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(12): 3797–3804.
- [15] GRIGORIEV S, PERETYAGIN P, SMIRNOV A, et al. Effect of graphene addition on the mechanical and electrical properties of Al₂O₃-SiCw ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(6): 2473–2479.
- [16] LIU J, YAN H, JIANG K. Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites[J]. *Ceram Int*, 2013,

- 39(6): 6215–6221.
- [17] PETRUS M, WOZNIAC J, CYGAN T, et al. Sintering behaviour of silicon carbide matrix composites reinforced with multilayer graphene[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(6): 5007–5013.
- [18] WALKER L S, MAROTTO V R, RAFIEE M A, et al. Toughening in graphene ceramic composites[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(4): 3182–3190.
- [19] TKALYA E E, GHISLANDI M, DE WITH G, et al. The use of surfactants for dispersing carbon nanotubes and graphene to make conductive nanocomposites[J]. *Curr Opin Colloid In Sci*, 2012, 17(4): 225–232.
- [20] WANG K, WANG Y, FAN Z, et al. Preparation of graphene nanosheet/alumina composites by spark plasma sintering[J]. *Mater Res Bull*, 2011, 46(2): 315–318.
- [21] GKIKAS G, BARKOULA N M, PAIPETIS A S. Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi walled carbon nanotubes-reinforced epoxy[J]. *Compos Part B Eng*, 2012, 43(6): 2697–2705.
- [22] APARNA R, SIVAKUMAR N, BALAKRISHNAN A, et al. An effective route to produce few-layer graphene using combinatorial ball milling and strong aqueous exfoliants[J]. *J Renew Sustain Energy*, 2013, 5(3): 033123.
- [23] AN X, SIMMONS T, SHAH R, et al. Stable aqueous dispersions of noncovalently functionalized graphene from graphite and their multifunctional high-performance applications[J]. *Nano Lett*, 2010, 10(11): 4295–4301.
- [24] 陈程, 云闯, 杨建, 等. 石墨烯/陶瓷基复合材料研究进展[J]. *现代技术陶瓷*, 2017, 38(3): 176–188.
CHEN Cheng, YUN Chuang, YANG Jian, et al. *Adv Ceram* (in Chinese), 2017, 38(3): 176–188.
- [25] MARKANDAN K, CHIN J K, TAN M T T. Recent progress in graphene based ceramic composites: A review[J]. *J Mater Res*, 2017, 32(1): 84–106.
- [26] CHEN F, YAN K, SUN J, et al. From the research state of the thermal properties of graphene reinforced ceramics to the future of computer simulation[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(11): 18428–18445.
- [27] HUANG Y, WAN C. Controllable fabrication and multifunctional applications of graphene/ceramic composites[J]. *J Adv Ceram*, 2020, 9: 271–291.
- [28] LIU Y, JIANG X, SHI J, et al. Research on the interface properties and strengthening–toughening mechanism of nanocarbon-toughened ceramic matrix composites[J]. *Nanotechnol Rev*, 2020, 9(1): 190–208.
- [29] RAMÍREZ C, BELMONTE M, MIRANZO P, et al. Applications of ceramic/graphene composites and hybrids[J]. *Materials*, 2021, 14(8): 2071.
- [30] SIMONENKO E P, SIMONENKO N P, SEVASTYANOV V G, et al. $\text{ZrB}_2/\text{HfB}_2\text{-SiC}$ ultra-high-temperature ceramic materials modified by carbon components: The review[J]. *Russ J Inorg Chem*, 2018, 63(14): 1772–1795.
- [31] ANTOU G, GUYOT P, PRADEILLES N, et al. Identification of densification mechanisms of pressure-assisted sintering: Application to hot pressing and spark plasma sintering of alumina[J]. *J Mater Sci*, 2015, 50(5): 2327–2336.
- [32] ZHOU M, ZHONG J, ZHAO J, et al. Microstructures and properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ composites sintered by hot pressing and spark plasma sintering[J]. *Mater Res Bull*, 2013, 48(5): 1927–1933.
- [33] ACEVEDO L, USÓN S, UCHE J. Exergy transfer analysis of microwave heating systems[J]. *Energy*, 2014, 68: 349–363.
- [34] 宋明, 李双, 谢志鹏. 放电等离子烧结石墨烯/3Y-TZP 复合陶瓷结构及性能[J]. *材料热处理学报*, 2015, 36(12): 1–6.
SONG Ming, LI Shuang, XIE Zhipeng. *Trans Mater Heat Treatment* (in Chinese), 2015, 36(12): 1–6.
- [35] PETRUS M, WOZNIAC J, CYGAN T, et al. Sintering behaviour of silicon carbide matrix composites reinforced with multilayer graphene[J]. *Ceram Int*, 2017, 43: 5007–5013.
- [36] YADHUKULAKRISHNAN G B, KARUMURI S, RAHMAN A, et al. Spark plasma sintering of graphene reinforced zirconium diboride ultra-high temperature ceramic composites[J]. *Ceram Int*, 2013, 39(6): 6637–6646.
- [37] NIETO A, LAHIRI D, AGARWAL A. Nanodynamic mechanical behavior of graphene nanoplatelet-reinforced tantalum carbide[J]. *Scripta Mater*, 2013, 69(9): 678–681.
- [38] NGUYEN V H, DELBARI S A, ASL M S, et al. Combined role of SiC whiskers and graphene nano-platelets on the microstructure of spark plasma sintered ZrB_2 ceramics[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(9): 12459–12466.
- [39] AKARSU M K, AKIN I. Mechanical properties and oxidation behavior of spark plasma sintered (Zr, Ti) B_2 ceramics with graphene nanoplatelets[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(16): 26109–26120.
- [40] NIETO A, LAHIRI D, AGARWAL A. Graphene nanoplatelets reinforced tantalum carbide consolidated by spark plasma sintering[J]. *Mater Sci Eng A*, 2013, 582: 338–346.
- [41] ASL M S, KAKROUDI M G. Characterization of hot-pressed graphene reinforced $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ composite[J]. *Mater Sci Eng A*, 2015, 625: 385–392.
- [42] KARTHISELVA N S, MURTY B S, BAKSHI S R. Graphene nanoplatelets induce crystallographic texturing during reactive spark plasma sintering of titanium diboride[J]. *Carbon*, 2018, 133: 323–334.
- [43] GÜRCAN K, INCI E, SAÇKAN İ, et al. Microstructures and mechanical properties of graphene platelets-reinforced spark plasma sintered tantalum diboride-silicon carbide composites[J]. *Mater Res Express*, 2019, 6(11): 115215.
- [44] ZHANG X, AN Y, HAN J, et al. Graphene nanosheet reinforced $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ceramic composite by thermal reduction of graphene oxide[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(58): 47060–47065.
- [45] AN Y, XU X, GUI K. Effect of SiC whiskers and graphene nanosheets on the mechanical properties of $\text{ZrB}_2\text{-SiCw}$ -graphene ceramic composites[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(12): 14066–14070.
- [46] XIA C, ASL M S, NAMINI A S, et al. Enhanced fracture toughness of $\text{ZrB}_2\text{-SiCw}$ ceramics with graphene nano-platelets[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(16): 24906–24915.
- [47] LI S, WEI C, CHENG J, et al. Crack tolerant TaC–SiC ceramics prepared by spark plasma sintering[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(16): 25230–25235.
- [48] SUN J, ZHAO J, HUANG Z, et al. Hybrid multilayer graphene and SiC whisker reinforced TiB_2 based nano-composites by two-step sintering[J]. *J Alloy Compd*, 2021, 856: 157283.
- [49] ZHANG B, CHENG L, LU Y, et al. Scalable preparation of graphene reinforced zirconium diboride composites with strong dynamic response[J]. *Carbon*, 2018, 139: 1020–1026.
- [50] ZHANG Y, SANVITO S. Interface engineering of graphene nanosheet reinforced ZrB_2 composites by tuning surface contacts[J]. *Phys Rev Mater*, 2019, 3(7): 073604.
- [51] ASL M S, NAYEBI B, MOTALLEBZADEH A, et al. Nanoindentation and nanostructural characterization of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ composite doped with

- graphite nano-flakes[J]. *Compos Part B Eng*, 2019, 175: 107153.
- [52] NGUYEN T P, PAZHOUHANFAR Y, DELBARI S A, et al. Characterization of spark plasma sintered TiC ceramics reinforced with graphene nano-platelets[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(11): 18742–18749.
- [53] KOVALČÍKOVÁ A, TATARKO P, SEDLÁK R, et al. Mechanical and tribological properties of TiB₂-SiC and TiB₂-SiC-GNPs ceramic composites[J]. *J Europ Ceram Soc*, 2020, 40(14): 4860–4871.
- [54] AKIN I, KAYA O. Microstructures and properties of silicon carbide-and graphene nanoplatelet-reinforced titanium diboride composites[J]. *J Alloy Compd*, 2017, 729: 949–959.
- [55] OCAK B C, YAVAS B, AKIN I, et al. Spark plasma sintered ZrC-TiC-GNP composites: Solid solution formation and mechanical properties[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(2): 2336–2344.
- [56] AN Y, HAN J, ZHANG X, et al. Bioinspired high toughness graphene/ZrB₂ hybrid composites with hierarchical architectures spanning several length scales[J]. *Carbon*, 2016, 107: 209–216.
- [57] ZHANG B, ZHANG X, HONG C, et al. Electrostatic assembly preparation of high-toughness zirconium diboride-based ceramic composites with enhanced thermal shock resistance performance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(18): 11675–11681.
- [58] CHENG Y, HU P, ZHOU S, et al. Using macroporous graphene networks to toughen ZrC-SiC ceramic[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(11): 3752–3758.
- [59] CHENG Y, LYU Y, HAN W, et al. Multiscale toughening of ZrB₂-SiC-graphene@ ZrB₂-SiC dual composite ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(4): 2041–2052.
- [60] CHENG Y, LYU Y, ZHOU S, et al. Non-axially aligned ZrB₂-SiC/ZrB₂-SiC-graphene short fibrous monolithic ceramics with isotropic in-plane properties[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(3): 4113–4118.
- [61] CHENG Y, AN Y, LIU Y, et al. ZrB₂-based “brick-and-mortar” composites achieving the synergy of superior damage tolerance and ablation resistance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(29): 33246–33255.
- [62] BAI Y, ZHANG B, DU H, et al. Efficient multiscale strategy for toughening HfB₂ ceramics: A heterogeneous ceramic-metal layered architecture[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(4): 1841–1851.
- [63] KUN P, TAPASZTO O, WEBER F, BALAZSI C. Determination and mechanical properties of multilayer graphene added silicon nitride-based composites[J]. *Ceram Int*, 2012, 38: 211–216.
- [64] 张宝玺. ZrB₂基超高温陶瓷复合材料的微结构调控及热冲击行为研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- ZHANG Baoxi. The regulation of microstructure and thermal shock resistance of ultra-high temperature zirconium diboride based ceramic composites (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [65] SIMONENKO E P, SIMONENKO N P, KOLESNIKOV A F, et al. Modification of HfB₂-30% SiC UHTC with graphene (1 vol%) and its influence on the behavior in a supersonic air jet[J]. *Russ J Inorg Chem*, 2021, 66(9): 1405–1415.
- [66] CHENG Y, LIU Y, AN Y, et al. High thermal-conductivity rGO/ZrB₂-SiC ceramics consolidated from ZrB₂-SiC particles decorated GO hybrid foam with enhanced thermal shock resistance[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(8): 2760–2767.
- [67] VAJDI M, MOGHANLOU F S, NEKAHI S, et al. Role of graphene nano-platelets on thermal conductivity and microstructure of TiB₂-SiC ceramics[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(13): 21775–21783.
- [68] WANG A, LIAO H, ZHANG T, et al. Study on the effect of sample shapes on the thermal shock behavior of ZrB₂-SiC-graphite sharp leading edge[J]. *Int J Ceram Eng Sci*, 2020, 2(2): 101–109.
- [69] NIETO A, KUMAR A, LAHIRI D, et al. Oxidation behavior of graphene nanoplatelet reinforced tantalum carbide composites in high temperature plasma flow[J]. *Carbon*, 2014, 67: 398–408.
- [70] AKARSU M K, AKIN I. Mechanical properties and oxidation behavior of spark plasma sintered (Zr, Ti)B₂ ceramics with graphene nanoplatelets[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(16): 26109–26120.
- [71] CHENG Y, HU Y, HAN W, et al. Microstructure, mechanical behavior and oxidation resistance of disorderly assembled ZrB₂-based short fibrous monolithic ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(9): 2794–2804.
- [72] NGUYEN V H, DELBARI S A, ASL M S, et al. Combined role of SiC whiskers and graphene nano-platelets on the microstructure of spark plasma sintered ZrB₂ ceramics[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(9): 12459–12466.
- [73] SIMONENKO E P, SIMONENKO N P, KOLESNIKOV A F, et al. Oxidation of graphene-modified HfB₂-SiC ceramics by supersonic dissociated air flow[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(1): 30–42.