

# C<sub>f</sub>/C 复合材料的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 基抗氧化涂层研究进展

方要华, 张 治, 王永新, 彭 杰, 张海军, 刘江昊

(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

**摘 要:** C<sub>f</sub>/C 复合材料具有低密度、高热导率、优秀的抗侵蚀性能和良好的抗热震性能等优点, 在高超声速飞行器、飞机刹车盘和火箭喷管等高端结构材料领域具有广阔的应用前景。然而, 由于 C<sub>f</sub>/C 复合材料的高氧化敏感性, 其易产生严重的化学烧蚀和服役性能退化等问题。在 C<sub>f</sub>/C 复合材料表面制备 ZrB<sub>2</sub>-SiC 基超高温陶瓷涂层是上述问题的最有效解决方案。基于此, 本文综述了 ZrB<sub>2</sub>-SiC 基超高温陶瓷涂层的组成/结构设计和抗氧化性能及强化机理的研究现状, 系统地分析了 ZrB<sub>2</sub>-SiC 基陶瓷涂层常用制备方法的原理和优缺点, 并且对本领域研究的未来发展方向进行了展望。

**关键词:** C<sub>f</sub>/C 复合材料; ZrB<sub>2</sub>-SiC 基陶瓷涂层; 抗氧化性能; 组成/结构设计

中图分类号: TQ174.75<sup>+</sup>8.16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)11-3259-12

高超声速飞行器在再入大气层的过程中, 与气流高速摩擦而不可避免地产生剧烈的气动加热效应, 导致其头锥和机翼前缘等热端的表面温度高达 1600 °C 以上<sup>[1-4]</sup>。在此类极端严苛服役条件下, 具有低密度、高热导率、低热膨胀系数、高比模量、优秀的耐烧蚀性能、高比强度、高韧性和良好抗热震性能的碳/碳 (C<sub>f</sub>/C) 复合材料<sup>[5-7]</sup>, 成为高超声速飞行器热防护部件的核心候选材料<sup>[8-9]</sup>。此外, 由于 C<sub>f</sub>/C 复合材料优异的高温耐磨性能, 在飞机刹车盘、航天飞机前缘和火箭喷管等航空航天领域具有广泛的应用前景<sup>[10]</sup>。然而, C<sub>f</sub>/C 复合材料具有强烈的氧化敏感性, 即在温度超过 450 °C 时被快速氧化, 从而产生严重的化学烧蚀和力学性能退化现象, 进而严重劣化其在高温富氧环境的服役性能<sup>[7,11-14]</sup>。

抗氧化涂层技术, 即通过在 C<sub>f</sub>/C 复合材料表面制备抗氧化涂层以保护基体, 是增强 C<sub>f</sub>/C 复合材料在极端环境服役性能的最有效途径之一<sup>[15]</sup>。超高温陶瓷等非氧化物陶瓷因其优秀的抗氧化性能和与 C<sub>f</sub>/C 复合材料的良好化学相容性而被广泛用作 C<sub>f</sub>/C 复合材料的抗氧化涂层。超高温陶瓷是指第四和第五副族 (Hf、Zr 和 Ta 等) 过渡金属的硼化物、碳化物和氮化物, 其普遍具有高熔点 (>3000 °C)、优异的抗侵蚀性能、高硬度、高比强度/比刚度和高化学稳定性等特性<sup>[16-17]</sup>。因此, 在 C<sub>f</sub>/C 复合材料表面制备超高温陶瓷涂层成为本领域的研究热点<sup>[18-23]</sup>。常用的超高温陶瓷涂层体系包括硼化物 (HfB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub> 和 TiB<sub>2</sub> 等)、碳化物 (ZrC、TaC 和 HfC 等) 及其

复合材料。其中, ZrB<sub>2</sub> 由于其低密度、耐烧蚀、耐磨损和突出的中低温抗氧化性能等特点<sup>[24]</sup>, 引起了研究者的广泛关注<sup>[17,25-26]</sup>。针对 ZrB<sub>2</sub> 高温抗氧化性能不佳的问题, 研究人员<sup>[27]</sup>通常采用引入第二相 (SiC、MoSi<sub>2</sub> 和 WC 等) 的解决策略, 从而一方面增强复合陶瓷的抗氧化性能和断裂韧性, 另一方面通过抑制晶粒长大和提高扩散系数以降低烧结温度, 进而促进复合陶瓷的致密化和力学性能强化<sup>[28]</sup>。因此, ZrB<sub>2</sub>-SiC 基复合陶瓷被视为 C<sub>f</sub>/C 复合材料的理想热防护涂层材料。

基于此, 本文总结了 ZrB<sub>2</sub>-SiC 基复合陶瓷涂层的组成/结构设计思路, 分析了其制备方法的优缺点, 阐明了抗氧化性能增强途径和机理。在此基础上, 对本领域研究的未来发展方向做出了展望。

## 1 ZrB<sub>2</sub>-SiC 基复合陶瓷涂层的组成/结构设计

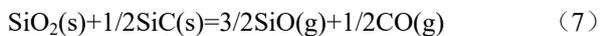
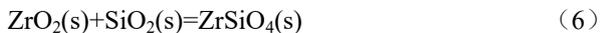
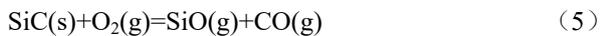
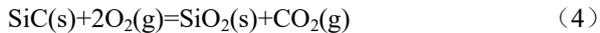
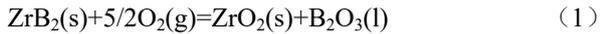
ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷涂层在氧化过程中将发生式 (1)~(7) 所示的化学反应。当外界温度为 700~1100 °C 时, ZrB<sub>2</sub> 通过氧化反应生成 ZrO<sub>2</sub> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (反应 (1)), 其中玻璃态的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可有效地密封孔隙和愈合裂纹, 从而提高涂层的抗氧化性能。当温度超过 1100 °C 时, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 快速转化为气态并挥发 (反应 (2))。Hu 等<sup>[29]</sup> 研究报道, 当温度达到 1400 °C 以上, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的汽化速率大于其生成速率。SiC 的氧化行为分为主动氧化和被动氧化。当温度接近 1300 °C 时, SiC 率先被氧化 (反应 (3) 和 (4))

收稿日期: 2023-11-09

基金项目: 国家自然科学基金 (52372030, 52232002, 52272021, 52072274)

作者简介: 方要华, 女, 1996 年生, 硕士生, 武汉科技大学材料学部, 湖北 武汉 430081, 电话: 027-68862829, E-mail: 18437923550@163.com

而在涂层表面形成硼硅酸盐玻璃相层，其可通过降低氧扩散系数和抑制氧化层中氧化硼的挥发（反应（2））以有效地防止基体被氧化。在 1600~1700 °C 温度范围内，由于 SiC 主动氧化生成气态 SiO（反应（5）），ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷涂层的最外层被迅速氧化移除，保护层不足以覆盖表面出现的裂纹和孔隙，使得涂层无法满足 C<sub>f</sub>/C 复合材料在高温下长期抗氧化的要求。因此研究认为对 ZrB<sub>2</sub>-SiC 基陶瓷涂层进行组成和结构设计以提高其抗氧化性能。



### 1.1 ZrB<sub>2</sub>-SiC 基复合陶瓷涂层的组成设计

组成设计的基本思路是通过引入第三相物质，如硅及硅化物和稀土氧化物等，其氧化产物可协同调控玻璃相的含量、粘度及挥发率，从而提高 ZrB<sub>2</sub>-SiC 基复合涂层的抗氧化性能。

#### 1.1.1 硅及硅化物改性

硅及硅化物，如 Si、MoSi<sub>2</sub> 和 ZrSi<sub>2</sub> 等，因其低熔点而有利于提高玻璃相的含量，从而增强 ZrB<sub>2</sub>-SiC 基复合涂层的自密封性和致密度，故被用作 ZrB<sub>2</sub>-SiC 基复合涂层的抗氧化性能增强相。

Yao 等<sup>[30]</sup>以 Si、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、C 和 ZrB<sub>2</sub> 粉体为原料，采用两步包埋法在 C<sub>f</sub>/C 复合材料表面制备了 SiC/ZrB<sub>2</sub>-SiC-Si 涂层，其厚度薄（120 μm）、开孔隙率低及表面微裂纹密度低，且与基体界面结合良好。即使 1773 K 恒温氧化处理时长超过 386 h 后，该复合材料仍处于持续缓慢增

重状态。此外，经室温至 1773 K 的 20 次热震试验后，复合涂层保持完整且失重率仅为 1.53%（质量分数）。Feng 等<sup>[31]</sup>以 ZrB<sub>2</sub>、Si、C 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体为原料，采用两步包埋法在 C<sub>f</sub>/C 复合材料表面分别制备了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性和未改性的 SiC/ZrB<sub>2</sub>-SiC-Si 复合涂层。氧化性能测试结果表明，未改性的复合涂层经 1773 K 氧化处理 50 h 后的质量损失率超过 3.36 mg·cm<sup>-2</sup>，而 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性的复合涂层经氧化处理 150 h 后的质量损失率仍低于 0.76 mg·cm<sup>-2</sup>。原因是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为造孔剂可促使涂层内部形成均匀的联通多孔结构以提高 ZrB<sub>2</sub> 相的分散均匀性，有利于避免热应力集中现象并降低涂层的裂纹密度，从而增强其抗氧化性能。由此可知，ZrB<sub>2</sub> 相的分散均匀性提高是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性的复合涂层具有更优秀抗氧化性能的主要原因。

Li 等<sup>[18]</sup>结合化学气相渗透法（chemical vapor infiltration, CVI）、涂刷烧结法和包埋法在 C<sub>f</sub>/C 复合材料表面制备了 SiC/ZrB<sub>2</sub>-SiC-MoSi<sub>2</sub> 复合涂层（图 1）。研究结果表明，内外涂层物相分布均匀，且平均厚度分别约为 80 和 200 μm。经 1773 K 恒温氧化处理 305 h 后，该复合材料的质量损失率约为 0.56%。Zhou 等<sup>[32]</sup>采用水热电泳沉积法结合包埋法在 C<sub>f</sub>/C 复合材料表面制备了 ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrSi<sub>2</sub> 涂层。研究结果表明，该涂层结构致密，SiC、ZrSi<sub>2</sub> 和 ZrB<sub>2</sub> 相均呈均匀分散状态，且涂层与 C<sub>f</sub>/C 复合材料基体形成了“机械互锁”结构，故有利于提高其界面结合强度。经 1773 K 恒温氧化处理 580 h 后，该复合材料的质量损失率仅为 1.56 mg·cm<sup>-2</sup>；经 1773 K 和室温之间 50 次循环热冲击处理后，该复合材料的增重率为 1.52 mg·cm<sup>-2</sup>。在此过程中，ZrSi<sub>2</sub> 相被氧化生成较多的玻璃相和 ZrSiO<sub>4</sub> 相，从而提高了涂层的抗氧化性能。此外，ZrO<sub>2</sub> 相和 ZrSiO<sub>4</sub> 相的形成导致涂层材料发生体积膨胀，从而在涂层内部产生压应力，进而促进玻璃相的粘性流动并愈合微裂纹。

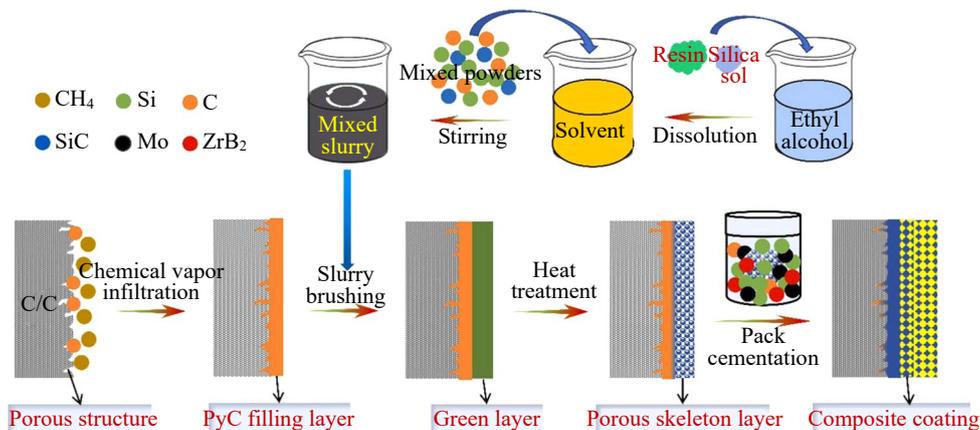


图 1 SiC/ZrB<sub>2</sub>-SiC-MoSi<sub>2</sub> 复合涂层制备工艺示意图

Fig.1 Schematic diagram of the SiC/ZrB<sub>2</sub>-SiC-MoSi<sub>2</sub> composite coating preparation process<sup>[18]</sup>

在中低温阶段, 低熔点硅及硅化物的引入有利于提高复合涂层的致密度和物相分布均匀性。但随着温度的升高和时间的延长, 玻璃相的粘度降低, 导致涂层抗氧化性能变差。因此引入此类增强相制备的复合涂层在高温富氧环境条件的服役寿命较短。

1.1.2 稀土氧化物改性

稀土氧化物常被引入超高温陶瓷基复合材料以增强其抗氧化性能<sup>[33-35]</sup>。相较 SiO<sub>2</sub>, 稀土氧化物具有较高的熔点, 故可提高保护层的高温粘度并降低其挥发率。Zhang 等<sup>[36]</sup>发现 LaB<sub>6</sub> 的引入提高了 ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合材料在 2400 °C 以上温度区间的抗氧化性能, 原因是 LaB<sub>6</sub> 的氧化产物 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 可有效密封氧化层的表面微裂纹。为了探究稀土氧化物对 ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合涂层抗氧化性能的影响, Xie 等<sup>[37]</sup>以 Si、C、ZrO<sub>2</sub>、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 B<sub>4</sub>C 粉体为原料, 采用包埋法分别在 C<sub>f</sub>/C 复合材料表面原位合成了 SiC/Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC 和 SiC/ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合涂层并研究了其抗氧化性能。研究表明, 经 1500 °C 恒温氧化处理 236 h 后, SiC/ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合涂层的质量损失率达到 0.33 mg·cm<sup>-2</sup>; 而 SiC/Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合涂层经 1500 °C 保温 836 h 处理后仍未被完全氧化, 对应的增重率为 0.62 mg·cm<sup>-2</sup>。显微结构分析结果显示, SiC/ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合

涂层的裂纹在氧化过程中不但未能愈合, 而且随着氧化时间的延长而持续扩展, 从而形成了贯穿性裂纹, 进而导致涂层相邻区域的 C<sub>f</sub>/C 复合材料被部分氧化(图 2a)。与之形成鲜明对比的是, SiC/Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合涂层经相同的氧化处理后未产生大尺寸裂纹或孔隙(图 2b), 原因是其氧化产物 ZrO<sub>2</sub>、ZrSiO<sub>4</sub> 和 Lu<sub>4</sub>Zr<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 相有效地提高了表面层的致密度和高温稳定性。第一性原理计算结果进一步证实, Zr 和 Lu 原子具有扩散进入 SiO<sub>2</sub> 网络状结构的趋势, 从而通过提高 SiO<sub>2</sub> 网络的稳定性以增强 SiC/Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合涂层的抗氧化性能。

Chen 等<sup>[38]</sup>以 ZrB<sub>2</sub>、Si、C、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体为原料, 采用包埋法在 C<sub>f</sub>/C 复合材料表面分别制备了 SiC/ZrB<sub>2</sub>-SiC-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZSL) 和 SiC/ZrB<sub>2</sub>-SiC (ZS) 复合涂层。氧化实验结果表明, 经 1500 °C 恒温氧化处理 550 h 后, ZS 和 ZSL 复合涂层的质量损失率分别为 1.89% 和 0.60%, 且 ZSL 复合涂层经 1600 °C 恒温氧化处理 107 h 后的质量损失率仍仅为 0.92%。此外, 当 ZSL 复合涂层经 1500 °C 至室温的 50 次循环热冲击后的增重率仅为 0.35%。高致密度 La-Si-O 复合玻璃相层和高温稳定相 ZrSiO<sub>4</sub> 的形成是 ZSL 复合涂层表现出优异的抗氧化和抗热震性能的主要原因(图 3)。

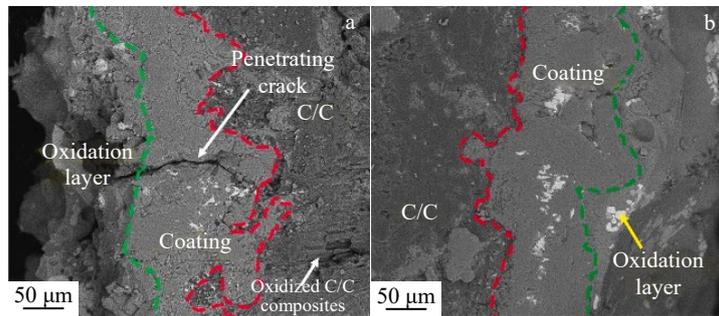


图 2 经 1500 °C 氧化处理的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 和 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC 涂层横截面的 BSE-SEM 背散射电子照片

Fig.2 Cross-sectional BSE-SEM images of the ZrB<sub>2</sub>-SiC (a) and Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC (b) coatings after oxidation in static air at 1500 °C<sup>[37]</sup>

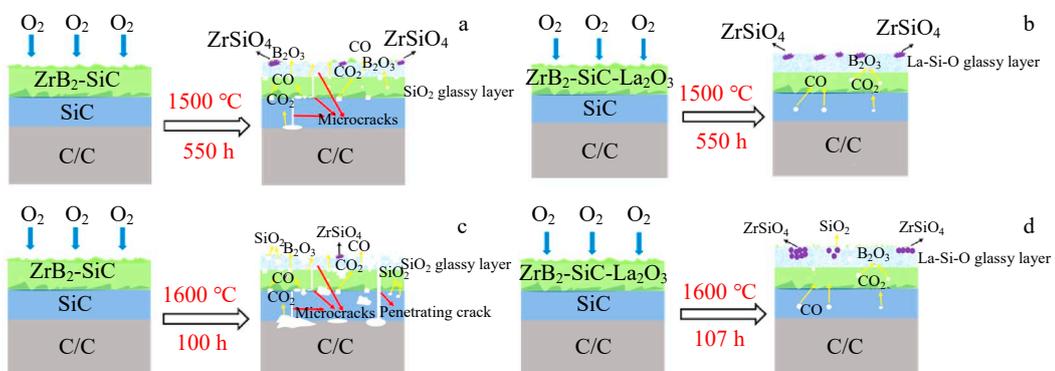


图 3 ZrB<sub>2</sub>-SiC 和 ZrB<sub>2</sub>-SiC-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的抗氧化机理图

Fig.3 Schematic of oxidation protection of the two types of coated specimens: (a) ZS-coated specimen at 1500 °C for 550 h, (b) ZSL-coated specimen at 1500 °C for 550 h, (c) ZS-coated specimen at 1600 °C for 100 h, and (d) ZSL-coated specimen at 1600 °C for 107 h<sup>[38]</sup>

高熔点稀土氧化物的引入大幅提高了玻璃相的粘度并降低了其挥发率，故有利于提高复合涂层的抗氧化性能。但由此产生的基体和涂层之间的热膨胀系数差异扩大及热应力增大的问题是此类涂层氧化失效的主要原因。

综上所述，通过组成设计途径提高涂层抗氧化性能的机理包括以下几类：

(1) 低熔点硅及硅化物在低温下率先氧化生成 SiO<sub>2</sub> 等氧扩散系数较低的物相，从而一方面抑制氧分子向涂层内部扩散，另一方面密封开孔隙和裂纹等缺陷，从而提高复合玻璃相层的致密度；

(2) ZrO<sub>2</sub>、ZrSiO<sub>4</sub> 和 Lu<sub>4</sub>Zr<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 等高温相作为“骨架”，有利于提高玻璃相层的强度和结构稳定性，而且上述物相的原位合成过程产生体积膨胀效应和压应力，从而促进玻璃相的流动并阻碍微裂纹的扩展，进而有效地提高涂层的致密度；

(3) 稀土氧化物作为高熔点增强相，可通过提高复合玻璃相的粘度以降低 SiO 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等低熔点易挥发氧化产物。此外，稀土氧化物的引入可稳定 SiO<sub>2</sub> 网络结构，故有利于抑制致密复合玻璃相层的逸出造孔效应。

### 1.2 ZrB<sub>2</sub>-SiC 基复合陶瓷涂层的结构设计

虽然对 ZrB<sub>2</sub>-SiC 基复合涂层进行组成设计可提高其抗氧化性能，但涂层与基体间界面结合强度差及涂层剥落和失效的问题仍然存在，从而极大地限制了 ZrB<sub>2</sub>-SiC 基复合涂层在超高温领域的应用。针对此问题，可对涂层在组成改性基础之上进行以下两方面结构改性：其一

是引入纳米线/晶须等增强相以提高涂层和基体的界面结合强度；其二是设计梯度涂层以克服基体与涂层之间的热失配问题。

#### 1.2.1 纳米线/晶须强韧化

纳米线/晶须（如 SiC 晶须、SiC 纳米线和 HfC 纳米线等）等增强相通过晶粒细化、拔出、裂纹桥联、分枝和偏转等机制协同提高复合涂层的断裂韧性和界面结合强度。

SiC 晶须（SiC<sub>w</sub>）的引入有利于减少涂层与基体间的热应力<sup>[39]</sup>。Wang 等<sup>[40]</sup>采用化学气相沉积法（chemical vapor deposition, CVD）和涂刷烧结法在 SiC 包覆的 C<sub>f</sub>/C 复合材料表面制备了 SiC<sub>w</sub> 改性的 HfB<sub>2</sub>-SiC-Si 涂层。研究表明，经 1500 °C 氧化处理 468 h 和 50 次热循环后，该复合材料的质量损失率分别为 0.88% 和 4.48%，表明其具有良好的抗氧化性能。主要原因是 SiC<sub>w</sub> 通过晶须拔出和裂纹桥联等增韧机制可抑制裂纹扩展，从而克服氧化反应产生的体积膨胀，进而防止涂层开裂以提高涂层和基体间的界面结合强度（图 4）。

Ren 等<sup>[41]</sup>采用 CVD 和超音速等离子喷涂（supersonic plasma spraying, SAPS）法在 SiC 包覆的 C<sub>f</sub>/C 复合材料表面制备了含 HfC 纳米线的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 涂层。研究表明，该涂层结构致密且内外涂层界面结合良好，纳米线均匀地包覆在 SiC 涂层表面以形成多孔 HfC 纳米线层（图 5）。相较于未掺入 HfC 纳米线的涂层（5.9 N），含 HfC 纳米线的涂层具有更高的界面结合强度（7.5 N）。主要原因是纳米线的拔出或剥离可吸收大量能量，从而提高了复合材料的结合强度。为提高 C<sub>f</sub>/C-HfC-ZrB<sub>2</sub>-SiC

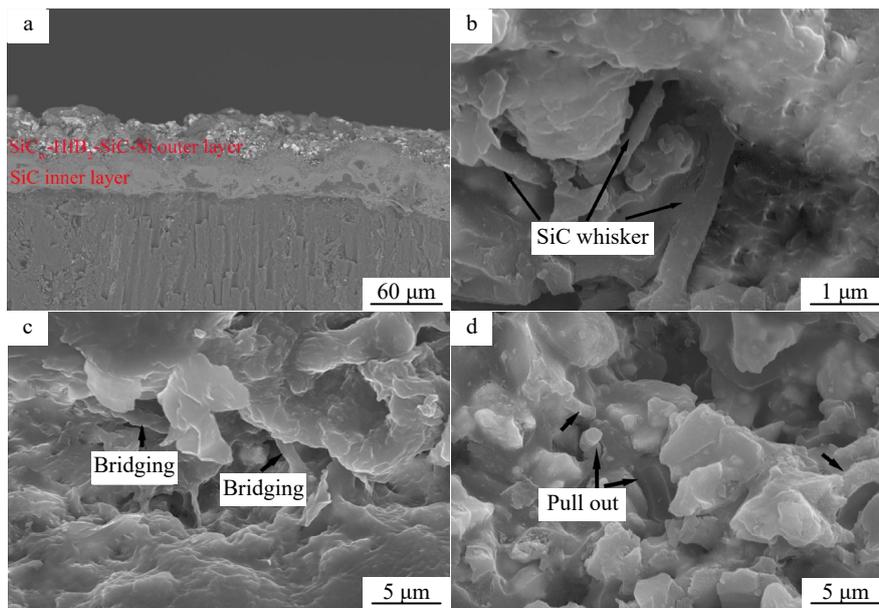


图 4 SiC<sub>w</sub>-HfB<sub>2</sub>-SiC-Si/SiC 涂层的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of the SiC<sub>w</sub>-HfB<sub>2</sub>-SiC-Si/SiC coating: (a) cross-section, (b-c) SiC<sub>w</sub> bridging features on the fracture surface, and (d) SiC<sub>w</sub> pull-out features on the fracture surface<sup>[40]</sup>

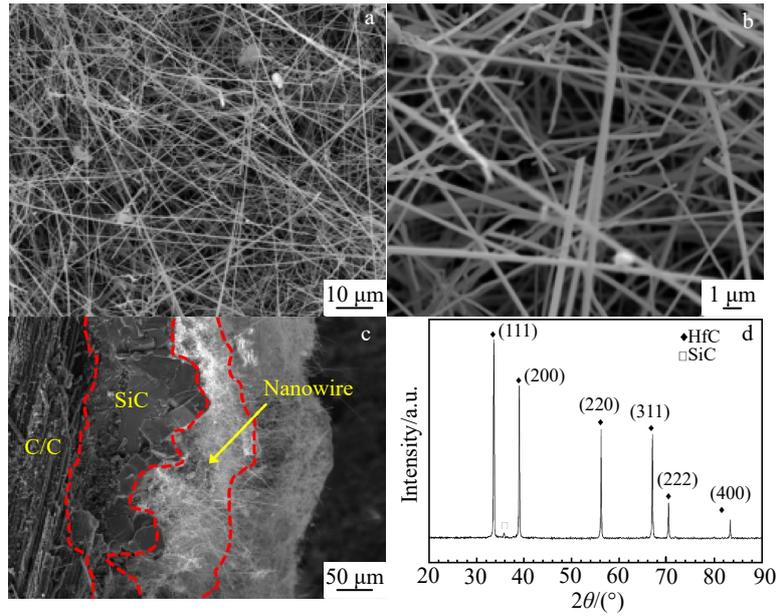


图 5 SiC 涂层表面的 HfC 纳米线 SEM 照片和 XRD 图谱

Fig.5 SEM images (a-c) and XRD pattern (d) of the prepared HfC nanowires on SiC coating<sup>[41]</sup>

复合材料的强度和韧性, Wang 等<sup>[42]</sup>采用多次先驱体浸渍裂解法 (precursors immersion pyrolysis, PIP) 制备了 SiC 纳米线增强的 C<sub>f</sub>/C-HfC-ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合材料。SiC 纳米线的引入, 使陶瓷颗粒尺寸大幅减小, 并通过激活 SiC 纳米线的拔出和裂纹偏转机制消耗更多的断裂能, 从而使复合材料的弯曲强度和断裂韧性分别提高了 21% 和 28%。

纳米线/晶须等增强相通过晶须拔出和裂纹偏转等增韧机制以阻止裂纹的扩展, 从而显著地提高了复合材料的界面结合强度和抗氧化性能, 但纳米线/晶须强韧化在应用过程中存在以下几个问题:

(1) 现有纳米线/晶须改性复合涂层主要利用硅基材料低温氧化形成的“自密封”玻璃相层以达到抑制氧侵蚀的效果, 但因此导致其抗氧化温度范围较窄及高温抗氧化性能不佳;

(2) 在高温环境的长时间服役过程中, 纳米线/晶须等微纳米结构易被氧化侵蚀, 从而严重弱化其增韧效果;

(3) 纳米线/晶须等难以在涂层中被均匀分散, 导致制备结构均匀且性能稳定的大尺寸及复杂形状制品面临严重困难。

### 1.2.2 梯度涂层设计

梯度涂层设计即利用多层涂层的相互补偿和协同作用形成梯度涂层材料。该方法可有效克服基体与涂层间的热失配问题, 从而提高涂层的综合热防护和抗氧化性能。

Yao 等<sup>[43]</sup>采用包埋法、涂刷烧结法和 CVD 法依次制备了 SiC/ZrB<sub>2</sub>-SiC/SiC 复合涂层。抗氧化性能测试结

果表明, 经 1773 K 恒温氧化处理 217 h 后, 该复合材料的质量损失率仅为 0.56%; 经 1773 K 至室温的 50 次热循环后, 其增重率为 0.5%。为增强涂层在 1100~1500 °C 宽温域内的抗氧化性能, Hu 等<sup>[44]</sup>采用 CVD 法和刷涂烧结法在 C<sub>f</sub>/C 复合材料表面制备了 SiC/ZrB<sub>2</sub>-SiC/SiC 复合涂层。研究表明, 涂层间界面结合良好且不存在大尺寸裂纹或间隙 (图 6)。该复合材料经 1100 和 1300 °C 恒温氧化处理 114 h 后的质量损失率分别为 0.36 和 1.65 mg·cm<sup>-2</sup>; 经 1500 °C 恒温氧化处理 68 h 后, 其质量损失率为 3.45 mg·cm<sup>-2</sup>。其中, SiC 内层作为过渡层有效地降低了 C<sub>f</sub>/C 复合材料和 ZrB<sub>2</sub>-SiC 中间层之间的热失配度, SiC 外层则发挥了抑制 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 挥发和提高颗粒间结合强度的双重作用。

为了提高涂层与基体之间的界面结合强度, Ren 等<sup>[45]</sup>采用两步包埋法在 C<sub>f</sub>/C 复合材料表面制备了厚度为 200 μm 的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 梯度涂层。研究表明, 该梯度涂层内 ZrB<sub>2</sub> 含量随涂层深度增加而呈下降趋势。该复合材料经 1773 K 恒温氧化处理 207 h 后的质量损失率约为 4.56 mg·cm<sup>-2</sup>, 证明其具有优秀的抗氧化性能。主要原因是内外涂层间成分梯度界面的形成有效降低了涂层与基体的热失配。采用相同的思路, Li 等<sup>[46]</sup>制备了 SiC-Si/SiC-Si-ZrB<sub>2</sub>/SiC-MoSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>-Si 复合涂层。实验结果表明, 由于稳定的 ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合相的形成, 该复合材料经 1773 K 氧化处理 550 h 后仍未发生失重, 而经 1873 K, 200 h 和 1953 K, 50 h 恒温氧化产生的失重率分别为 1.56% 和 2.44%。

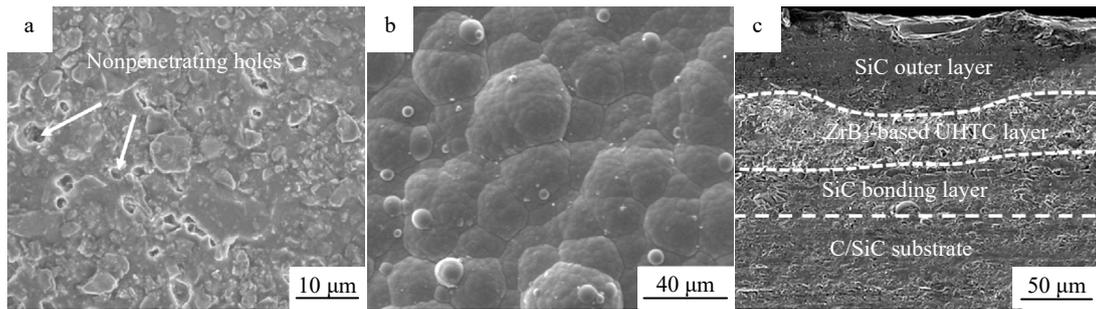


图 6 ZrB<sub>2</sub>-SiC 中间层和 SiC 外层的 SEM 照片；SiC/ZrB<sub>2</sub>-SiC/SiC 涂层横截面的 SEM 照片

Fig.6 Morphologies of the ZrB<sub>2</sub>-SiC layer (a) and SiC outer layer (b); cross-sectional morphologies of the SiC/ZrB<sub>2</sub>-SiC/SiC coating (c)<sup>[44]</sup>

综上所述，合理的纳米线/晶须增韧和梯度组成/结构设计可有效地防止因热膨胀系数不匹配而产生的涂层脱落和开裂等问题，从而提高 ZrB<sub>2</sub>-SiC 基复合涂层的抗氧化性能。但目前对于梯度涂层材料的选择缺乏理论指导且涂层间的结合强度优化机理尚不明晰。

## 2 ZrB<sub>2</sub>-SiC 基复合陶瓷涂层的制备方法

ZrB<sub>2</sub>-SiC 基复合陶瓷涂层现有的制备方法包括包埋法<sup>[47]</sup>、涂刷烧结法<sup>[40]</sup>、等离子喷涂法<sup>[48]</sup>和浸渍-碳化<sup>[49]</sup>联合气相渗硅法等。

### 2.1 包埋法

包埋法 (pack cementation, PC) 的原理是首先使用制备涂层用的原料粉体包埋 C<sub>f</sub>/C 复合材料，随后进行高温处理使其部分渗入 C<sub>f</sub>/C 复合材料或与其表层发生化学反应形成涂层<sup>[50]</sup>。包埋法具有设备要求低和操作简单等优点，且其制备的涂层与基体形成较强的化学键合和梯度界面<sup>[19-20]</sup>，故有利于克服涂层和基体间的热失配问题。

Yao<sup>[51]</sup>等以 Si、MoSi<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub>、C 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体为原料，采用两步包埋法在 C<sub>f</sub>/C 复合材料表面制备了厚度为 60~80 μm 的 SiC/ZrB<sub>2</sub>-SiC-MoSi<sub>2</sub> 复合涂层。研究表明，该涂层结构致密，仅有少量因急冷产生的微裂纹。该复合材料经 1773 K 恒温氧化处理 510 h 后的质量损失率仅为 0.5%。在此基础上，Fu<sup>[21]</sup>等首先采用预氧化处理和 CVD 法制备含 SiC 纳米线的内涂层，然后采用相同方法制备了 ZrB<sub>2</sub>-SiC-MoSi<sub>2</sub> 外涂层。研究表明，引入 SiC 纳米线后，该涂层内不再产生贯穿性裂纹。经 1773 K 恒温氧化处理 124 h 后，该复合材料的质量损失率仅为 1.1 mg·cm<sup>-2</sup>，表明其具有优良的抗氧化性能。这是由于预氧化处理可促进涂层材料渗透到 C<sub>f</sub>/C 复合材料内，且其生成的 SiC 纳米线通过增韧机制可阻碍涂层内贯穿性裂纹的形成，从而提高了涂层的抗氧化性能。

高成本的 ZrB<sub>2</sub> 粉体常用作制备 ZrB<sub>2</sub>-SiC 基涂层的

原料<sup>[31,38,51]</sup>。为了降低生产成本和提高涂层的抗氧化性能，Li 等<sup>[52]</sup>以 ZrC、B<sub>4</sub>C 和 Si 粉体为原料，采用包埋法在 C<sub>f</sub>/C 复合材料表面原位合成了 ZrB<sub>2</sub>-SiC 涂层。研究表明，复合涂层厚度约为 200 μm 且无大尺寸孔隙和贯穿性裂纹。经 1773 K 恒温氧化处理 216 h 后，该复合材料的质量损失率仅为 0.15%。在此基础上，Li 等<sup>[53]</sup>采用相同的原料和制备方法，在 C<sub>f</sub>/C 复合材料表面制备了 SiC-ZrB<sub>2</sub>-ZrC 三元涂层。该涂层致密度较差且存在微裂纹和孔隙。经 1673 K 氧化处理 221 h 后，该复合材料的增重率为 1.07%。Ren<sup>[54]</sup>等以 Si、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub> 和 C 粉体为原料，采用两步包埋法在 C<sub>f</sub>/C 复合材料表面原位合成了 SiC/ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合涂层 (图 7)。研究表明，该涂层存在微裂纹，主要原因是不同物相在重力作用下的沉淀速率不同，ZrB<sub>2</sub> 相在涂层内部存在分布不均匀的现象，导致应力集中产生微裂纹。氧化实验结果表明，该复合材料在 1773 K 恒温氧化处理 550 h 后，质量损失率仅为 0.22%，证实其具有出色的抗氧化性能。

包埋法制备的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 基复合涂层结构致密且与基体或过渡层之间界面结合强度较高，但其仍存在以下几点不足：

(1) 包埋法所需加工温度较高，易对基体内部结构造成较大损伤，导致其力学性能衰退；

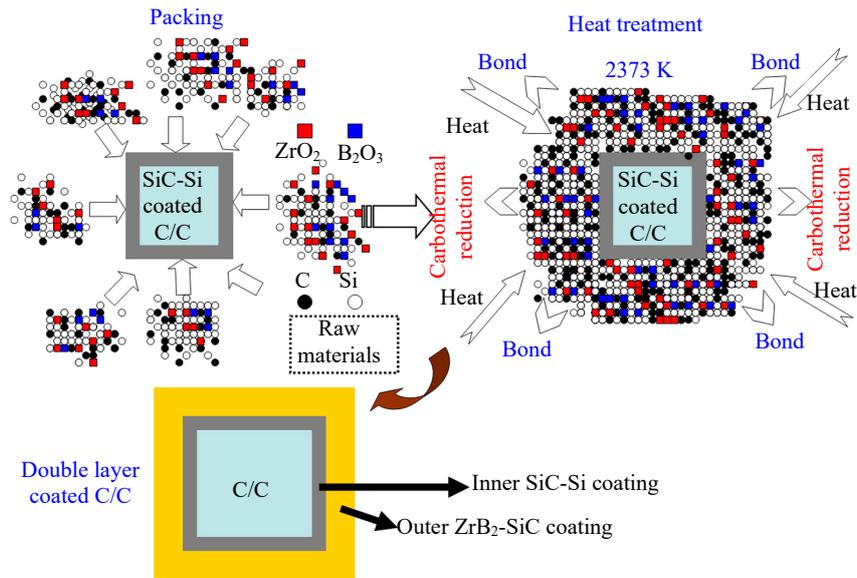
(2) 包埋法制备涂层的成分均匀性较差且厚度较薄，难以覆盖基体表面；

(3) 包埋法需在密闭的容器内进行，因而限制了所制备复合材料的形状和尺寸。

### 2.2 涂刷烧结法

涂刷烧结法首先将原料、粘结剂和稀释剂经球磨混合制成浆料，然后将浆料直接涂刷在基体表面，最后经干燥和烧结处理制备涂层。涂刷烧结法具有工艺简单和成本低廉的特点。

Zhou 等<sup>[55]</sup>以 ZrB<sub>2</sub>、SiC 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体为原料，采用涂刷烧结法在 SiC 包覆的 C<sub>f</sub>/C 复合材料表面制备了

图 7  $ZrB_2$ -SiC 外涂层的制备流程示意图Fig.7 Illustration of the preparation of the outer  $ZrB_2$ -SiC coating<sup>[54]</sup>

$ZrB_2$ -SiC 涂层, 其厚度可通过调整涂刷时间和涂刷次数进行控制。研究表明, 该涂层结构疏松且存在孔隙和微裂纹, 这是粘结剂在高温下的分解和涂层与基体之间热膨胀系数差异所共同导致的。经 1773 K 氧化处理 18 h 和 20 次热冲击循环后, 该复合材料的质量损失率分别为 1.8% 和 4.6%。表明其抗氧化性能较差, 孔隙和微裂纹的形成是涂层失效的主要原因。为了降低涂层与基体间的热失配度, Ren 等<sup>[56]</sup>采用涂刷烧结法和渗硅法在 SiC 包覆的石墨表面制备了  $La_2O_3$  改性的  $ZrB_2$ -SiC 涂层。研究表明, 该复合材料在 1800 °C 恒温氧化处理 30 min 后的增重率为  $3.85 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 在 1500 °C 至室温热冲击循环 30 次后的增重率为  $6.49 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。 $La_2O_3$  的引入降低了  $ZrB_2$ -SiC 涂层的热膨胀系数, 有利于降低热应力集中以抑制裂纹萌生和扩展。

原位合成反应可降低生产成本并提高涂层抗氧化性能<sup>[57]</sup>。Krishnarao 等<sup>[58]</sup>采用涂刷烧结法分别在  $C_f/C$  复合材料表面原位合成/烧结制备了  $ZrB_2$ -SiC 和  $ZrB_2$ -SiC- $B_4C$ -YAG 涂层。研究表明, 由于涂层前驱体以浆料形式涂刷, 涂层与基体之间主要以物理结合为主导, 其界面结合强度较差。同时  $ZrB_2$ -SiC 涂层表面存在局部裂纹, 主要原因是原料粉体的团聚/烧结及热处理冷却过程中热应力过大导致裂纹的形成。Zhang 等<sup>[59]</sup>以 Si、 $ZrB_2$ 、Mo 粉体和硅溶胶为原料, 采用涂刷烧结法在 SiC 包覆的  $C_f/C$  复合材料表面原位合成制备了  $ZrB_2$ - $MoSi_2$  涂层。氧化性能测试结果表明, 该复合材料在 1273 和 1773 K 氧化 30 和 10 h 后的质量损失率分别

为 5.3% 和 3.0%。

涂刷烧结法具有生产成本低和操作简单, 制品形状和尺寸不受限制等优点, 故具有工业化应用前景。但所制备涂层的孔隙率较高且与基体界面结合强度低, 可通过提高浆料的固含量和流动性以解决此问题。

### 2.3 等离子喷涂法

等离子喷涂法作为热喷涂法的重要分支之一, 是以等离子弧为能量源, 将喷涂料加热至熔融或半熔融状态, 再借助高速气流介质将喷涂料迅速沉积至冷态基体表面, 使液滴凝固并收缩从而形成致密涂层。相较其它制备方法, 等离子喷涂法具有对基体损伤小、效率高和涂层厚度精确度高等优点, 故适用于制备  $C_f/C$  复合材料表面的超高温陶瓷涂层<sup>[22-23]</sup>。等离子喷涂法是一类应用广泛且成熟的涂层制备方法, 除大气等离子喷涂法 (atmospheric plasma spraying, APS) 外, 还包括真空等离子喷涂法 (vacuum plasma spraying, VPS)、低压等离子喷涂法 (low pressure plasma spraying, LPPS) 和 SAPS<sup>[48]</sup>等多种改进方法。

Ma 等<sup>[60]</sup>以  $ZrB_2$ 、SiC 和  $Y_2O_3$  粉体为原料, 采用 APS 法在  $C_f/C$  复合材料表面制备了质量分数 10%  $Y_2O_3$  改性的  $ZrB_2$ -SiC 涂层。经 1450 °C 氧化处理 10 h 后, 该复合材料的质量损失率高达 5.77%。Hao 等<sup>[25]</sup>以  $ZrB_2$ 、SiC、 $Al_2O_3$  和 Si 粉体等原料, 采用 APS 法分别在 SiC 内层包覆的  $C_f/C$  复合材料表面制备了  $ZrB_2$ -20vol%SiC-10vol% $Al_2O_3$  (ZSA) 和  $ZrB_2$ -20vol%SiC-10vol%Si (ZSS) 涂层。研究表明, ZSA 和 ZSS 涂层结构相对致密且

厚度分别为 50 和 65 μm，但内部均存在小孔隙。由于低熔点相 Si 的存在，ZSS 涂层的结构更致密。Sun<sup>[61]</sup>等采用 APS 法在 SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包覆的 C<sub>f</sub>/C 复合材料表面制备了 SiO<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC 涂层。实验结果表明，由于 SiO<sub>2</sub> 的熔点远低于 ZrB<sub>2</sub> 和 SiC，因此在相同喷涂参数下，混合粉体中的 SiO<sub>2</sub> 比 ZrB<sub>2</sub> 和 SiC 更易熔化，有利于半熔化或未熔化粒子的形变粘附，并可抵消飞溅物间重叠产生的空隙。因此，SiO<sub>2</sub> 可提高复合涂层的致密度并释放沉积过程中积累的残余应力。但过量的 SiO<sub>2</sub> 将在涂层最外层形成致密的氧化层并阻碍气体产物向外扩散，导致涂层内部局部压力增大，因而在涂层表面形成孔隙甚至裂纹。

Zhang 等<sup>[62]</sup>结合 SAPS 法和反应熔体渗透法 (RMI) 在 C<sub>f</sub>/C 复合材料表面制备了 ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC 涂层。首先采用 SAPS 法在 C<sub>f</sub>/C 复合材料表面制备 ZrB<sub>2</sub>-Si-ZrC 预涂层，然后以 Si、ZrC 和 B<sub>4</sub>C 粉体为原料，采用 RMI 法制备 ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC 涂层 (图 8)。研究结果表明，ZrB<sub>2</sub>-Si-ZrC 预涂层表面较粗糙且存在少量微孔，同时其与 C<sub>f</sub>/C 复合材料基体之间存在间隙，表明它们之间的界面相容性和结合强度较差，热膨胀系数不匹配是间隙产生的主要原因。相比之下，经反应熔体渗透法制备的 ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC 涂层表面光滑致密。在反应熔渗过程中，Si 与 C<sub>f</sub>/C 复合材料发生化学反应以提高其界面相容性。此外，ZrC、B<sub>4</sub>C 与 Si 粉体原位合成了 ZrB<sub>2</sub> 和 SiC 相。随着温度的升高，硅熔体的粘度不断下降，并将 ZrB<sub>2</sub> 和 ZrC 颗粒随液态 Si “输送”至 ZrB<sub>2</sub>-Si-ZrC 预涂层内以填充孔隙和裂纹。Li 等<sup>[63]</sup>采用 VPS 法在石墨表面制备了孔隙率为 15%~20% 的 ZrB<sub>2</sub>-SiC-WB 复合涂层。研究表明，复合涂层由熔融和半熔融颗粒组成，其存在

ZrB<sub>2</sub>、SiC、WB 和 (Zr, W)B<sub>2</sub> 4 种物相。当 WB 的掺杂量为 10mol% 时，该涂层在 1500 °C 氧化处理 6 h 后的增重率约为 18.9%，表明 WB 的引入可有效地提高其抗氧化性能。主要原因是 WB 的氧化产物 WO<sub>3</sub> 降低了硼硅酸盐玻璃相的挥发速率，有利于提高玻璃相层的稳定性。

在等离子喷涂过程中，涂层与基体之间以物理结合为主。由于熔融颗粒凝固速率较高导致涂层间易产生孔隙，因此等离子喷涂法存在致密度较低和结合强度不足等共性问题。通过优化等离子喷涂工艺参数，可以减少此类涂层缺陷的产生以提高涂层质量。

### 2.4 浸渍-碳化联合气相渗硅法

浸渍-碳化法是将碳纤维预制体放入前驱体浸渍液中，利用压力差促使浸渍液流入预制体内部，再对其进行加压处理使得浸渍液渗透并填充预制体内部的孔隙，随后经高温处理将液相浸渍液转变为固相填充物，最后经过高温处理使预制体碳化及烧结以形成涂层。由于预制体在高温碳化过程中必然发生体积收缩从而产生高体积分数的孔隙，因此该浸渍-碳化过程须重复多次。气相渗硅法的原理是，首先在高真空度和高温环境中将硅熔化并蒸发产生硅蒸汽，再将其渗入 C<sub>f</sub>/C 复合材料并与其反应生成 SiC。此方法具有可控性高、效率高和制品厚度均匀等优点。

Zhou 等<sup>[64]</sup>以热固型酚醛树脂溶液、ZrB<sub>2</sub> 和 Si 粉体为原料，采用浸渍-碳化联合气相渗硅法在 C<sub>f</sub>/C 复合材料表面制备了 ZrB<sub>2</sub>-SiC 涂层。氧化性能测试结果表明，该复合材料经 1500 °C 恒温氧化处理 40 h 后的增重率约为 10 mg·cm<sup>-2</sup>。酚醛树脂在高温下分解成碳，其再与硅原位反应形成 SiC 相。硅用来填充孔隙和形成 SiC 相以

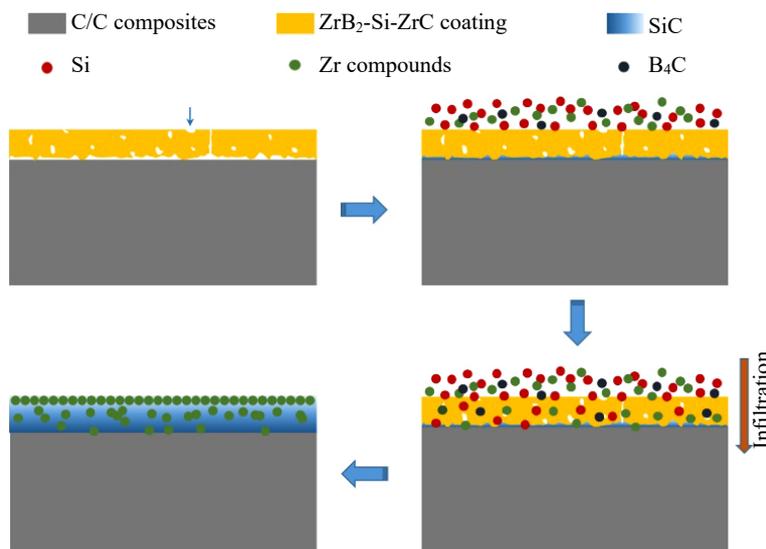


图 8 ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC 陶瓷涂层的形成原理示意图

Fig.8 Schematic diagram of the formation process for ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC ceramic coating<sup>[62]</sup>

提高涂层与基体间的界面结合强度。在此基础上, Shi 等<sup>[65]</sup>首先以 Mo、Zr、Si 和 B 粉体为原料, 采用自蔓延高温合成法 (SHS) 制备了 60%ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> 复合粉体, 然后分别以 SHS 法合成的复合粉体和商业粉体为原料, 采用气相渗硅法在 C<sub>f</sub>/C-SiC 复合材料表面制备了 ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-SiC-Si 涂层并对比其抗氧化性能。研究表明, 经 1500 °C 恒温氧化处理 62 h 后, 前者的质量损失率为 0.28%, 比后者的质量损失率低 32%。前者抗氧化性更好的主要原因是 SHS 法合成的复合粉体具有更高的氧化稳定性和烧结活性。

熔盐法合成的 ZrB<sub>2</sub> 粉体具有纯度较高且尺寸分布较均匀的特点<sup>[66-67]</sup>, 有助于提高 ZrB<sub>2</sub> 相在涂层内的分散均匀性。Zhou 等<sup>[68]</sup>以 ZrO<sub>2</sub> 和 B 粉体为原料, 摩尔比为 1:1 的 KCl/NaCl 复合盐为反应介质, 首先采用熔盐法合成了 ZrB<sub>2</sub> 粉体, 然后采用浸渍-碳化联合气相渗硅法制备了 ZrB<sub>2</sub>-SiC-Si/SiC-Si 涂层 (图 9)。研究表明, ZrB<sub>2</sub> 和 SiC 相均匀分布在 Si 网络之内并形成镶嵌状界面。经 1773 K 恒温氧化处理 500 h 后, 该复合材料的增重率为 1.14%; 经 1973 K 氧化处理 78 h 后, 其质量损失率为 1.16%。复合硅酸盐玻璃相层的形成以及 ZrSiO<sub>4</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 等高温稳定相的存在, 是涂层呈现良好的抗氧化效果的主要原因。此外, 涂层在氧化过程中产生体积膨胀效应, 有利于阻止裂纹扩展并进一步提高其抗氧化性能。

浸渍碳化法可精确控制物相含量, 有效提高 ZrB<sub>2</sub> 相的分布均匀性, 而气态渗硅法有利于提高预制涂层的致密度且提高涂层与 C<sub>f</sub>/C 复合材料的界面结合强度。因此, 将两种方法结合使用有利于协同发挥其各自的优势, 从而制备出抗氧化性能良好的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 基复合涂层。

### 2.5 其它制备方法

增材制造 (additive manufacturing, AM) 是根据叠加成型原理实现零件制造的制备方法, 包括激光近净成型法 (laser engineered net shape, LENS)、选区激光熔融法 (selective laser melting, SLM)<sup>[69-70]</sup>和选区激光烧结法 (selective laser sintering, SLS)<sup>[71-72]</sup>等, 其具有加工速度快、成形精度高、原料利用率高和可定制具有复杂形状的制品等优点。其中, SLM 法是目前唯一可工业化应用的增材制造方法。目前已有研究者<sup>[73]</sup>采用 SLM 法在金属表面制备 ZrB<sub>2</sub> 基超高温陶瓷涂层, 但尚无增材制造 C<sub>f</sub>/C 复合材料/超高温陶瓷涂层的报道。

King 等<sup>[73]</sup>以 ZrB<sub>2</sub>、ZrC、B<sub>4</sub>C 粉体为原料, 采用 SLM 法在金属钨 (W) 基体表面制备了致密的 ZrB<sub>2</sub>-ZrC-C 三元共晶超高温陶瓷涂层。研究表明, 该涂层完整度较高, 但其与基体界面处存在明显开裂现象。涂层与基体之间的热膨胀系数失配是其界面结合强度较差的主要原因。根据涂层组成/结构的分析结果可知, 基体-涂层界面区域存在较多尺寸细小的 ZrB<sub>2</sub> 晶粒, 而在涂层表面

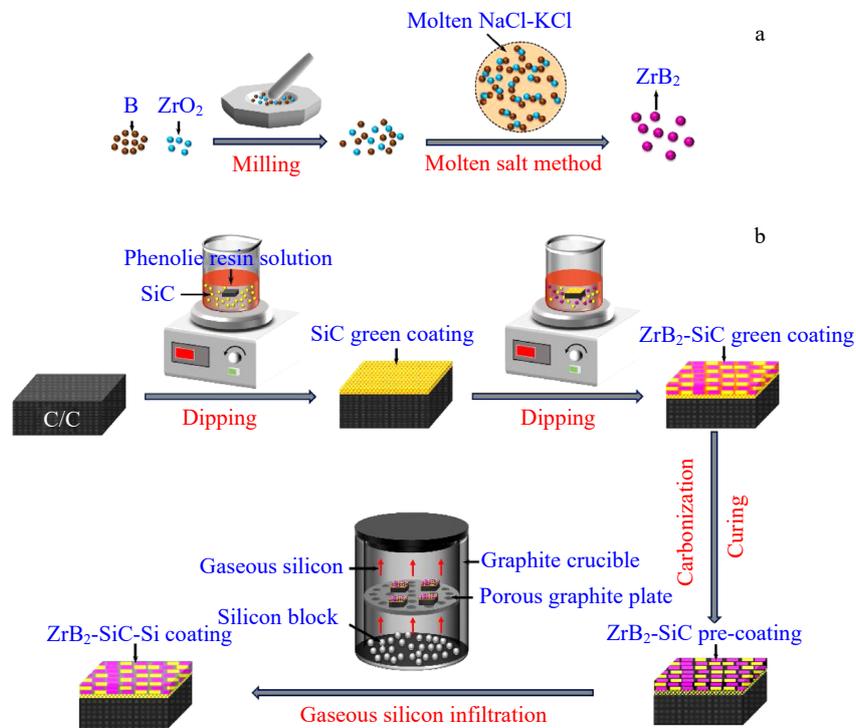


图 9 熔盐合成法制备 ZrB<sub>2</sub> 粉体和气相渗硅法在 C<sub>f</sub>/C 复合材料表面制备 ZrB<sub>2</sub>-SiC-Si/SiC-Si 涂层的流程图

Fig.9 Diagrams of preparation process of ZrB<sub>2</sub> powders by molten salt synthesis method (a) and ZrB<sub>2</sub>-SiC-Si/SiC-Si coating on C<sub>f</sub>/C composites by gaseous silicon infiltration (b)<sup>[68]</sup>

区域的  $ZrB_2$  晶粒尺寸较大。该现象表明, SLM 法沿 Z 轴方向的高温梯度对  $ZrB_2$  相的晶粒生长速率具有显著的影响。该研究为设计和制备具有梯度结构的超高温陶瓷涂层提供了新的思路和可行方法。

虽然采用增材制造法在  $C_f/C$  复合材料表面制备陶瓷涂层暂无报道, 但金属表面  $ZrB_2$  基陶瓷涂层的成功制备预示了该方法的可行性。

### 3 总结与展望

近年来, 综合性能优异的  $C_f/C$  复合材料在高超声速飞行器等领域具有广泛的应用。提高  $C_f/C$  复合材料抗氧化性能最普遍且有效的方法是制备超高温陶瓷涂层。本文综述了  $C_f/C$  复合材料表面  $ZrB_2$ -SiC 基涂层的最新研究进展, 重点介绍了  $ZrB_2$ -SiC 基陶瓷涂层的组成/结构设计和制备方法。虽然目前针对  $ZrB_2$ -SiC 基涂层的研究取得了显著进展, 但是在理论研究和生产应用方面仍有很多问题亟待解决。基于此, 开展下列领域的研究有望取得突破性进展。

1) 优化材料组成/结构。高熵陶瓷的“鸡尾酒”效应有望解决陶瓷本征脆性带来的断裂韧性差等问题, 且高熵硼化物陶瓷的抗氧化性能整体上高于单组分硼化物, 因此, 在  $C_f/C$  复合材料表面制备高熵硼化物陶瓷涂层具有巨大的应用潜力。一方面, 可结合第一性原理计算深入研究高熵陶瓷涂层的组成元素选择机理; 另一方面, 通过合理的组成/结构设计开发高熵梯度涂层, 实现单组分硼化物到多组分硼化物的成分梯度变化, 从而有效地解决基体与涂层间的热失配问题。

2) 改进制备方法和技术。为获得结构均匀致密、性能优异且成本较低的涂层, 迫切需要加大对现有制备方法的改进和升级, 以开发出低能耗、高效率 and 绿色环保的制备方法。将增材制造法的优点和超高温陶瓷涂层的性能特点相结合, 有望克服现有制备方法的缺点以实现复杂形状涂层的“一步”成形并提高陶瓷涂层的综合性能。

3) 优化测试/表征方法。当前常用的静态抗氧化测试与  $C_f/C$  复合材料的真实服役环境相差甚远。风洞试验可提供高温、震动及高速气流冲刷以最大限度地模拟真实服役环境, 其实验结果的精确度较高。但由于此方法运行和维护成本较高, 难以在该研究领域进行应用和推广, 因此可在现有实验基础上, 借鉴风洞实验的优点以优化模拟条件并开发新的服役测试平台。此外, 可结合多物理场有限元模拟涂层氧化过程中的温度场和应力场以探究裂纹形成机理, 同时将涂层界面结合强度纳入涂层质量评价体系。

4) 完善理论并建立抗氧化机理模型。目前对改性用第三组分的选择缺少理论指导, 通过第一性原理计算研

究改性物相选择原则并建立相应的抗氧化机理模型, 从而为实验探究指引方向。

### 参考文献 References

- [1] Gao Zenghua, Xu Jingjun, Zhang Zhongwei *et al.* *Corrosion Science*[J], 2013, 76: 182
- [2] Squire T H, Marschall J. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2010, 30(11): 2239
- [3] Yang Yazheng, Yang Jialing, Fang Daining. *Applied Mathematics and Mechanics*[J], 2008, 29(1): 51
- [4] Tang Sufang, Hu Chenglong. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2017, 33(2): 117
- [5] Jin Xiaochao, Fan Xueling, Lu Chunsheng *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2018, 38(1): 1
- [6] Qanati Mahdi Valinejad, Rasooli Ali. *Ceramics International*[J], 2021, 47(19): 26808
- [7] Jacobson N S, Curry D M. *Carbon*[J], 2006, 44(7): 1142
- [8] Xu Yingjie, Zhang Pan, Lu Huan *et al.* *Composite Structures*[J], 2015, 133: 148
- [9] Corral E L, Loehman R E. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2008, 91(5): 1495
- [10] Park Soo Jin. *Carbon Fibers*[M]. Singapore: Springer, 2018: 279
- [11] Mouritz A P, Feih S, Kandare E *et al.* *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*[J], 2009, 40(12): 1800
- [12] Jia Yujun, Li Hejun, Yao Xiyuan *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2018, 38(4): 1046
- [13] Ren Xuanru, Lv Junshuai, Li Wei *et al.* *Journal of Advanced Ceramics*[J], 2020, 9(6): 703
- [14] Zhu Xiaofei, Zhang Yulei, Su Yangyang *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2021, 41(1): 114
- [15] Fu Qiangang, Zhang Pei, Zhuang Lei *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 96: 31
- [16] Binner Jon, Porter Matt, Baker Ben *et al.* *International Materials Reviews*[J], 2019, 65(7): 389
- [17] Fahrenholtz W G, Hilmas G E. *Scripta Materialia*[J], 2017, 129: 94
- [18] Li Tao, Zhang Yulei, Li Jiachen *et al.* *Corrosion Science*[J], 2022, 205: 110419
- [19] Feng Tao, Li Hejun, Fu Qiangang *et al.* *Corrosion Science*[J], 2011, 53(12): 4102
- [20] Zhang Yulei, Hu Zhixiong, Ren Jincui *et al.* *Corrosion Science*[J], 2014, 86: 337
- [21] Fu Qiangang, Jing Junyi, Tan Biyi *et al.* *Corrosion Science*[J], 2016, 111: 259
- [22] Sun Le, Fu Qiangang, Fang Xiangqing *et al.* *Surface and Coatings*

- Technology*[J], 2018, 352: 182
- [23] Wang Changcong, Li Kezhi, Huo Caixia *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 348: 81
- [24] Stanley R L, Elizabeth J O, Michael C H *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2002, 22: 2757
- [25] Hao Jianjie, Li Jiayan, Zou Binglin *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2022, 42(5): 2097
- [26] Zou Xu, Fu Qiangang, Liu Lei *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 226: 17
- [27] Han Jiecai, Hu Ping, Zhang Xinghong *et al.* *Composites Science and Technology*[J], 2008, 68(3-4): 799
- [28] Chu Yanhui, Jing Siyi, Chen Jikun. *Ceramics International*[J], 2018, 44(6): 6681
- [29] Hu Ping, Guolin Wang, Wang Zhi. *Corrosion Science*[J], 2009, 51(11): 2724
- [30] Yao Xiyuan, Li Hejun, Zhang Yulei *et al.* *Ceramics International*[J], 2012, 38(3): 2095
- [31] Feng Tao, Li Hejun, Hu Manhong *et al.* *Ceramics International*[J], 2016, 42(1): 270
- [32] Zhou Lei, Fu Qiangang, Huo Caixia *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44(12): 14781
- [33] Jayaseelan Daniel Doni, Zapata-Solvas Eugenio, Brown Peter *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2012, 95(4): 1247
- [34] Yao Xiyuan(姚西媛), Chen Miaomiao(陈苗苗), Feng Guanghui(冯广辉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(1): 241
- [35] Li Xueying(李学英), Zhang Xinghong(张幸红), Han Jiecai(韩杰才) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(5): 820
- [36] Zhang Xinghong, Hu Ping, Han Jiecai *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2007, 57(11): 1036
- [37] Xie Wei, Fu Qiangang, Cheng Chunyu *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 192: 109803
- [38] Chen Miaomiao, Li Hejun, Yao Xiyuan *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 765: 37
- [39] Du Bin, Hong Changqing, Qu Qiang *et al.* *Ceramics International*[J], 2017, 43(12): 9531
- [40] Wang Tianying, Luo Ruiying. *Ceramics International*[J], 2018, 44(11): 12370
- [41] Ren Jincui, Zhang Yulei, Zhang Pengfei *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 311: 191
- [42] Wang Weiyang, Fu Qiangang, Tan Biyi. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 726: 866
- [43] Yao Xiyuan, Li Hejun, Zhang Yulei *et al.* *Corrosion Science*[J], 2012, 57: 148
- [44] Hu Chenglong, Tang Sufang, Pang Shengyang *et al.* *Corrosion Science*[J], 2019, 147: 1
- [45] Ren Xuanru, Li Hejun, Chu Yanhui *et al.* *Ceramics International*[J], 2014, 40(5): 7171
- [46] Li Helun, Yao Xiyuan, Zhang Yulei *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(7): 2094
- [47] Zhang Bei, Yi Maozhong, Ning Yao *et al.* *Corrosion Science*[J], 2022, 200: 110223
- [48] Zhuang Lei, Fu Qiangang, Li Hejun. *Carbon*[J], 2017, 124: 675
- [49] Singh Shiv, Yin Jie, Lun Feng *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2020, 40(5): 2245
- [50] Ni Dewei, Cheng Yuan, Zhang Jiaping *et al.* *Journal of Advanced Ceramics*[J], 2021, 11(1): 1
- [51] Yao Xiyuan, Li Hejun, Zhang Yulei *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2014, 30(2): 123
- [52] Li Lu, Li Hejun, Yin Xuemin *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 645: 164
- [53] Li Lu, Li Hejun, Shen Qingliang *et al.* *Ceramics International*[J], 2016, 42(11): 13041
- [54] Ren Xuanru, Li Hejun, Chu Yanhui *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 247: 61
- [55] Zhou Shanbao, Qi Yushi, Wang Peng *et al.* *Advances in Applied Ceramics*[J], 2017, 116(8): 462
- [56] Ren Yan, Qian Yuhai, Xu Jingjun *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2020, 251: 123157
- [57] Ren Xuanru, Li Hejun, Fu Qiangang *et al.* *Ceramics International*[J], 2014, 40(7): 9419
- [58] Krishnarao R V, Alam M Z, Das D K. *Corrosion Science*[J], 2018, 141: 72
- [59] Zhang Wuzhuang, Zeng Yi, Gbologh Lemuel *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(7): 1538
- [60] Ma Hanchun, Miao Qiang, Liang Wenping *et al.* *Ceramics International*[J], 2021, 47(5): 6728
- [61] Sun Shijie, Ma Zhuang, Liu Yanbo *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 381: 125132
- [62] Zhang Yulei, Wang Haohao, Li Tao *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44(3): 3056
- [63] Li Chong, Niu Yaran, Liu Tao *et al.* *Corrosion Science*[J], 2019, 155: 155
- [64] Zhou Haijun, Gao Le, Wang Zhen *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2010, 93(4): 915
- [65] Shi Huilun, Zhang Menglin, Zhou Lei *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 447: 128838
- [66] Zeng Yuan, Liang Feng, Liu Jianghao *et al.* *Materials*[J], 2018,

- 11(10): 1811
- [67] Zeng Yuan, Liu Jianghao, Liang Feng *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2019, 102: 2426
- [68] Zhou Lei, Fu Qiangang, Hu Dou *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 183: 109331
- [69] Olakanmi E O, Cochrane R F, Dalgarno K W. *Progress in Materials Science*[J], 2015, 74: 401
- [70] Maconachie Tobias, Leary Martin, Lozanovski Bill *et al.* *Materials & Design*[J], 2019, 183: 108137
- [71] Wu Weijian, Zou Yang, Li Chenhui *et al.* *Ceramics International*[J], 2023, 49(2): 1624
- [72] Li Zhi, Chen Qianyi, Jiao Bing *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2023, 43(3): 1230
- [73] King Derek, Middendorf John, Cissel Kathleen *et al.* *Ceramics International*[J], 2019, 45(2): 2466

## Research Progress of ZrB<sub>2</sub>-SiC Based Anti-oxidation Coatings of C<sub>f</sub>/C Composites

Fang Yaohua, Zhang Zhi, Wang Yongxin, Peng Jie, Zhang Haijun, Liu Jianghao

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** Owing to their outstanding properties including low density, high thermal conductivity, good ablation and thermal-shock resistances, C<sub>f</sub>/C composites have great potentials in various high-end structural application fields such as hypersonic aircraft, aircraft braking systems and rocket nozzles. However, the high oxidation sensitivity of C<sub>f</sub>/C composites generally causes some severe problems including serious chemical ablation and significant degradation of service performances. To address these problems, the preparation of ZrB<sub>2</sub>-SiC-based ultra-high temperature ceramics (UHTCs) coatings on the surface of C<sub>f</sub>/C composites is the most effective solution so far. Consequently, this paper reviewed the recent progress in the topics of compositional/microstructural modifications of ZrB<sub>2</sub>-SiC-based coatings, their oxidation resistances and enhancement mechanisms. Moreover, the principles as well as advantages/disadvantages of popular preparation methods of ZrB<sub>2</sub>-SiC-based ceramic coatings were summarized. Based on this, the prospects of the promising directions of research and the technique development of this field were forecasted.

**Key words:** C<sub>f</sub>/C composites; ZrB<sub>2</sub>-SiC-based ceramic coatings; oxidation resistance; compositional and microstructural modifications

---

Corresponding author: Liu Jianghao, Ph. D., Associate Professor, The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P. R. China, E-mail: liujianghai2014@wust.edu.cn