

石墨和 C/C 复合材料表面 ZrB₂-SiC 陶瓷涂层的研究进展

王凯凯^{1,2}, 李争显^{1,2}, 汪欣², 李伟^{2,3}, 相远帆^{1,2}

(1.东北大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110819; 2.西北有色金属研究院, 西安 710016;
3.西安建筑科技大学 冶金学院, 西安 710055)

摘要: C/C 复合材料具有优异的高温力学性能, 是航空航天领域最具发展前景的结构材料之一, 但在高温含氧环境中的氧化问题严重地限制了其实际应用。涂层技术是提升基体抗氧化能力的有效手段, 因 ZrB₂-SiC 陶瓷涂层具有优异的抗氧化、抗烧蚀、抗热震等性能, 非常适合作为 C/C 复合材料的高温防护涂层。首先, 介绍了 ZrB₂-SiC 陶瓷涂层在氧化和烧蚀过程中组织结构的演变规律, 阐明了该涂层的高温防护机理; 然后, 综述了该涂层的主要制备方法(包埋法、CVD、等离子喷涂)及每种方法的优点与不足, 并对不同方法所制备涂层的抗氧化性和抗烧蚀性进行了比较; 之后, 针对该涂层研究和应用中存在的问题, 如涂层致密性差、元素分布不均匀、应用温度范围窄、与基体热匹配性差等, 从粉体改性和掺杂改性两方面总结了该涂层的改性研究现状, 重点阐述了对 ZrB₂-SiC 粉末进行喷雾造粒和感应等离子球化处理对于提升等离子喷涂涂层性能的重要意义; 最后, 从涂层制备、涂层结构设计、涂层改性、涂层性能测试等方面, 指出了该涂层体系存在的主要问题和未来的发展方向。

关键词: ZrB₂-SiC; 陶瓷涂层; 抗氧化涂层; 等离子喷涂; 包埋法; C/C 复合材料

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)01-0103-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.01.013

Research Progress of ZrB₂-SiC Ceramic Coating on Graphite and C/C Composites

WANG Kai-kai^{1,2}, LI Zheng-xian^{1,2}, WANG Xin², LI Wei^{2,3}, XIANG Yuan-fan^{1,2}

(1.School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2.Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China;

3.School of Metallurgy, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

ABSTRACT: Carbon/carbon (C/C) composites are considered as one of the most promising structural materials in aerospace field owing to their excellent mechanical properties at high temperature. However, the oxidation problem at high temperatures in

收稿日期: 2019-06-20; 修订日期: 2019-07-29

Received: 2019-06-20; Revised: 2019-07-29

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0306100); 陕西省自然科学基础研究计划(2019JM-281); 陕西省创新人才推进计划项目(2017KCT-06)

Fund: National Key R&D Program of China (2017YFB0306100); Natural Science Basic Research Program of Shaanxi, China (2019JM-281); Innovative Talent Promotion Program of Shaanxi Province (2017KCT-06)

作者简介: 王凯凯(1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料的表面改性。

Biography: WANG Kai-kai (1993—), Male, Master, Research focus: materials surface modification.

通讯作者: 李争显(1962—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料的腐蚀与防护。邮箱: lzxqy725@163.com

Corresponding author: LI Zheng-xian (1962—), Male, Doctor, Professor, Research focus: corrosion and protection of materials. E-mail: lzxqy725@163.com

oxidizing environments significantly restricts their practical application. Coating technology is an effective method to improve oxidation resistance of the substrate and ZrB₂-SiC ceramic coatings are very suitable as high-temperature protection coatings for C/C composites due to their excellent oxidation resistance, ablation resistance and thermal shock resistance. The microstructure evolution of ZrB₂-SiC ceramic coatings during the process of oxidation and ablation was introduced, and the high temperature protective mechanism was clarified. Then, the advantages and disadvantages of the main preparation methods (pack cementation, CVD, plasma spraying) of the coatings were reviewed, and the oxidation resistance and ablation resistance of coatings prepared by different methods were compared. Moreover, in view of the problems existing in the research and application of this coating, such as low density of the coating, uneven distribution of elements, narrow application temperature range and the poor thermal compatibility with the substrate, the modifications research status of the coatings were summarized from the aspects of powder modification and doping modification, and the significance of spray drying and induction plasma spheroidization (IPS) for ZrB₂-SiC powders to improve the performance of plasma sprayed coatings was emphasized. Finally, the main problems and future development directions of this coating system were pointed out from the aspects of coating preparation, structure design, modification and performance test.

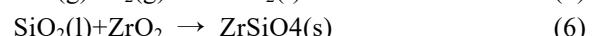
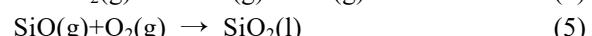
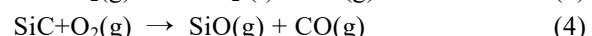
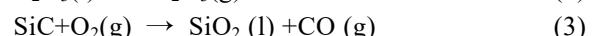
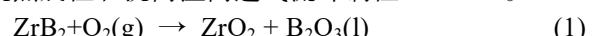
KEY WORDS: ZrB₂-SiC; ceramic coating; oxidation resistant coating; plasma spraying; pack cementation; C/C composites

C/C复合材料具有低密度、低热膨胀系数、高比强度、高断裂韧性、高热传导性等优点，是航空航天、核工业等领域最重要的结构材料之一，但在400℃以上的含氧环境中严重的氧化问题制约了其广泛应用，这就需要一种具有良好的抗氧化性、抗热震性、抗烧蚀性以及尺寸稳定性的热防护涂层来对其进行有效的保护^[1-6]。

超高温陶瓷涂层可以满足这类材料的高温防护需求，超高温陶瓷主要由前过渡族金属元素的碳化物（TaC、ZrC、HfC）、硼化物（ZrB₂、HfB₂）和氮化物（HfN）等组成，具有熔点高(>3000℃)、强度高、抗氧化性好等优点^[1,8-10]。在超高温陶瓷中，最具代表性的是ZrB₂基陶瓷材料，其具有相对较低的密度(6.09 g/cm³)、高热导率(65~135 W/(m·K))和电导率(10.3×10⁴ S/cm)、抗热震性好、高硬度、高熔点(3245℃)、适中的热膨胀系数、高温下力学性能优良及化学性质稳定等优点，但在氧化过程中生成的具有阻氧和封孔作用的B₂O₃在1200℃以上蒸发严重，使该涂层不能在高温下长时间使用^[11-14]。碳化硅(SiC)属于一种高温陶瓷，具有四方系晶体结构，熔点较高(2700℃)，SiC在高温下氧化会生成致密、连续且有“自愈性”的SiO₂，SiO₂的熔点(1670℃)较高，氧渗透率低(1200℃为10⁻¹³ g/(cm·s)，2200℃为10⁻¹¹ g/(cm·s))，在1200℃以上仍具有较好的抗氧化性^[2,15-16]。因此，通过在基体表面制备ZrB₂-SiC涂层，可以结合ZrB₂和SiC的优点，使涂层的抗氧化性、抗烧蚀性、抗热冲刷性等都得到了较大的提升^[7-8,17-18]。目前，ZrB₂-SiC涂层的应用仍存在一些问题，如涂层和基体热匹配性差、涂层致密性差等，仍需对该涂层体系进行深入研究。本文主要从ZrB₂-SiC涂层的高温防护机理、该涂层的制备方法和性能、该涂层的改性等方面进行了综述，并对该涂层的发展方向进行了展望。

1 ZrB₂-SiC涂层的高温防护机理

ZrB₂-SiC涂层在高温氧化过程中主要发生的化学反应如(1)~(6)，涂层中主要生成了B₂O₃、SiO₂、ZrO₂、ZrSiO₄这四种相，但表层中很难检测到B₂O₃相的存在。一方面是由于B₂O₃的熔点较低(约450℃)，在高温下饱和蒸气压较高，使其蒸发迅速；另一方面是由于B₂O₃可以与SiO₂反应生成硼硅玻璃相。高温下ZrO₂和ZrSiO₄具有良好的热稳定性和高温强度，可以作为支撑整个涂层的骨架，SiO₂和硼硅玻璃能够有效地阻挡氧气的渗透，同时还具有一定的流动性，填充在ZrO₂和ZrSiO₄构成的骨架中，形成了类似“钢筋混凝土”结构。这种结构的形成使ZrB₂-SiC涂层具有良好的抗氧化性，同时还具有良好的抗热震性和抗高温高速气流冲刷性^[16-17,19-21]。



ZrB₂-SiC涂层在烧蚀过程中发生的化学反应与氧化过程相似，烧蚀后主要形成了烧蚀中心区、过渡区、边缘区。烧蚀中心区主要为ZrO₂相，其具有较高的热稳定性和一定的高温强度，同时隔热性较好，氧渗透率较低，已经在热障涂层中得到了广泛的应用。中心区没有SiO₂相的存在，主要是由于烧蚀中心温度较高(一般都超过2000℃)，在这一温度下SiO₂相的蒸发比较严重，同时中心区域受到严重的热流冲刷，液相的SiO₂会被冲刷出中心区域。过渡区主要由ZrO₂和SiO₂组成，SiO₂填充在由ZrO₂构成的骨架中，这种结构非常稳定。边缘区主要由SiO₂及硼硅玻璃相构成，具有较低的氧渗透率。因此，从烧

蚀中心区到边缘区, ZrB₂-SiC 涂层都能有效地保护基体材料, 展现出优异的抗烧蚀性能^[3-4,21-24]。

2 ZrB₂-SiC 涂层的制备及其性能

2.1 包埋法 (Pack cementation)

包埋法 (PC) 是一种广泛用于制备涂层的技术, 具有一系列优点, 如所需设备简单、操作简便、涂层和基体可以实现冶金结合、可实现多种元素共渗、可为复杂形状的产品制备性能优良的涂层、对环境污染小等^[25]。包埋法制备 ZrB₂-SiC 涂层的过程为: 将基体和包埋粉放入坩埚中, 使基体完全被包埋粉包覆, 然后在一定温度 (一般为 1873~2373 K) 通有惰性气体 (或真空) 的炉内保温一定时间, 就可制备出所需的涂层。包埋粉主要由含涂层中所需元素的粉料 (Si 粉、ZrB₂ 粉、Zr 粉、BC₄ 粉等) 和填充剂 (一般为 Al₂O₃、SiO₂ 等) 组成, 填充剂可以加快固态反应的速率。在石墨和 C/C 复合材料表面使用包埋法制备 ZrB₂-SiC 涂层的基本原理是: 高温下 Si 首先与 C 反应生成一层 SiC, 一般 SiC 层疏松多孔, 有利于熔融状态的 Si 带着 ZrB₂ 或者 BC₄ 等向基体扩散, 通过烧结或者化学反应形成 ZrB₂, 最终形成了 ZrB₂-SiC 涂层^[3,16,20,26]。

Zou^[26] 使用包埋法在 C/C 复合材料表面制备了一层 ZrB₂-SiC, 在 2000 K 氧乙炔烧蚀 40 s 后, 线性烧蚀率为 4.4×10^{-3} mm/s, 质量烧蚀率为 6.2×10^{-5} g/s, 涂层展现出优异的抗烧蚀性能, 主要是由于在烧蚀过程中生成了一层 SiO₂ 玻璃层来阻挡氧的渗透以及能够起钉扎作用的 ZrO₂ 来保持涂层结构的稳定性。Pourasad 等^[16] 采用两步包埋法在石墨表面制备了 ZrB₂-SiC/SiC 涂层, 涂层表面均匀致密, ZrB₂ 呈颗粒状均匀地分布在 SiC 层中。涂层之间及涂层与基体之间结合紧密, 内层的 SiC 和基体之间形成了较厚的扩散层, 扩散层的存在有利于缓解在冷热循环中涂层和基体之间因热膨胀系数差异而产生的热应力, 从而有效地防止涂层的剥落。制备涂层后的试样在 1500 °C

和室温之间进行 20 次热震后, 质量增加 1.3%; 在 1500 °C 恒温氧化 10 h 后, 质量增加 1.7%, 涂层与基体仍结合紧密, 没有贯穿性的裂纹出现, 玻璃态的 SiO₂ 填充在 ZrO₂ 和 ZrSiO₄ 构成的骨架中, 涂层展现出优异的抗热震和抗氧化性能。

通过包埋法制备的 ZrB₂-SiC 涂层与基体之间结合紧密, 同时能够与基体形成互扩散层, 涂层比较致密, 且性能优良。但包埋法制备的 ZrB₂-SiC 涂层也存在一些问题, 如涂层的厚度以及涂层中 ZrB₂ 和 SiC 的比例很难精确控制, 涂层的制备温度较高会对基体造成一定的损伤。

2.2 化学气相沉积 (Chemical vapor deposition)

化学气相沉积 (CVD) 是一种相对成熟的材料合成及制备薄膜和涂层的技术, 已经广泛应用于各个领域。不同用途的 CVD 设备各不相同, 但其核心装置大致由三部分构成: 反应气体供应系统、反应器、废气处理系统^[27]。应用化学气相沉积法制备 ZrB₂-SiC 涂层的主要过程为: 在不同的温度场和真空中, 载气将几种含有构成涂层材料元素的化合物或单质反应源气体或粉末 (一般为 Ar、H₂、BCl₃、ZrCl₄、MTS 等) 带入放有基体的反应室中, 在基体界面进行分解、解吸、化合等反应, 最后生成均匀致密的涂层^[28]。

Wang 等^[31] 通过 CVD 法在石墨表面 SiC/ZrB₂-SiC 涂层的基础上制备了 ZrB₂ 层和 SiC 层, 最终形成了 SiC/ZrB₂/ZrB₂-SiC/SiC 的多层复合结构。CVD 法沉积的 ZrB₂ 层主要由 ZrB₂ 颗粒组成, 整体比较疏松, 并且存在一些缺口, 但表层的 SiC 层均匀致密, 且有效地填补了 ZrB₂ 层中的缺口, 涂层之间呈相互咬合的形貌, 有效地提升了涂层的致密性及涂层间的结合强度。在 2200 °C 下烧蚀 298 s 后, 如图 1 所示, 仅中心区域烧蚀严重, 边缘区域仍然完好, 线性烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.57 μm/s 和 0.27 mg/s, 说明该涂层的抗烧蚀性能较好。

使用化学气相沉积法制备的 ZrB₂-SiC 涂层比较

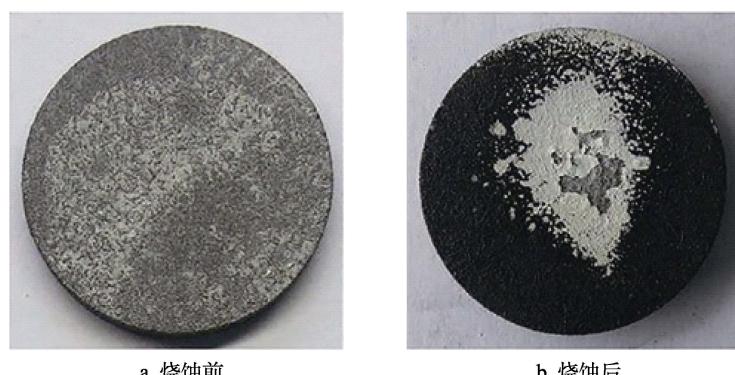


图 1 石墨表面 SiC/ZrB₂-SiC/ZrB₂/SiC 涂层烧蚀前后的形貌^[31]

Fig.1 Macroscopic images of SiC/ZrB₂-SiC/ZrB₂/SiC coated on graphite before and after ablation:
a) before ablation; b) after ablation^[31]

致密，涂层的厚度和成分可以精确控制，沉积温度较低，对基体的损伤较小，通过控制制备工艺，可用于制备梯度涂层。但涂层的沉积效率低，生产成本高，原料气体和反应后的废气有毒、易燃、易爆等，容易造成安全隐患^[27-30]。将化学气相沉积法与其他涂层制备方法相结合，能够制备出性能优异的涂层。

2.3 等离子喷涂 (Plasma spraying)

等离子喷涂 (PS) 属于热喷涂技术，等离子体通常被认为是固、液、气外的第四种物质存在的状态，等离子体是由气体在高能状态下电离产生的，主要包括离子、电子、原子和分子，整体对外显中性^[32]。等离子喷涂制备 ZrB₂-SiC 涂层的过程为：在载气作用下将 ZrB₂ 粉和 SiC 粉送入喷枪中，粉末在等离子体射流的作用下加速、熔化（或部分熔化），形成的熔滴在冲击力的作用下在基体表面平铺开来，喷枪根据设定好的路径往复运动，熔滴层层堆叠，就可得到目标厚度的涂层，其基本工作原理如图 2 所示^[33-35]。由于等离子体射流的核心温度可超过 10⁴ K，因此任何具有稳定熔融相的材料，原则上都可以进行等离子喷涂，特别适合熔点较高的陶瓷涂层的制备^[36]。

任俊杰等^[41]在 C/C 复合材料表面 SiC 涂层的基础上使用超音速等离子喷涂制备了 ZrB₂-SiC 层，然后使用 CVD 法制备了 SiC 层，最终形成了 SiC/ZrB₂-

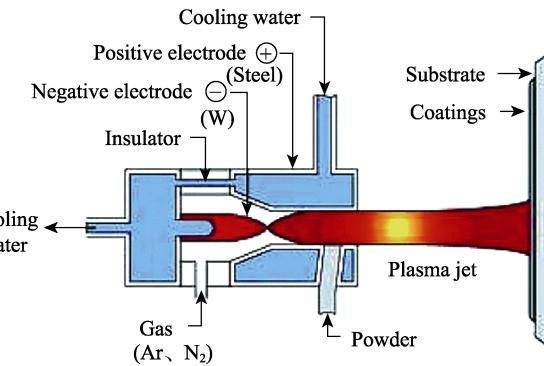
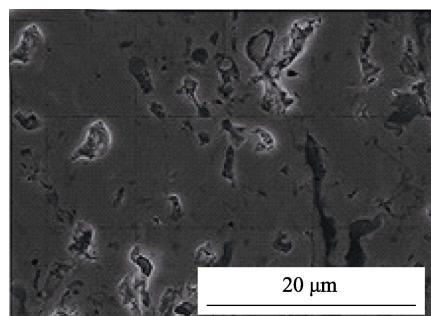
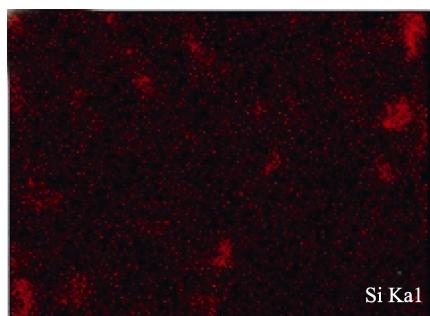


图 2 等离子喷涂基本原理^[35]
Fig.2 Basic principle of plasma spraying^[35]

SiC/SiC 多层复合结构的涂层，涂层整体均匀致密，具有良好的抗氧化性和抗烧蚀性。但超音速等离子喷涂后，ZrB₂-SiC 层中的 SiC 含量较低，说明在喷涂过程中 SiC 出现了一定的分解。Niu 等^[42]使用低压等离子喷涂设备在石墨表面制备了 ZrB₂-SiC 涂层，经 XRD 检测发现，涂层表面几乎没有 SiC 的峰存在，说明在等离子喷涂过程中，SiC 分解十分严重。涂层的截面形貌如图 3 所示，通过 EDS 面扫描发现 Si 的分布很不均匀，呈团聚状分布，涂层中的孔隙率较高。在 1500 °C 进行恒温氧化测试，6 h 后涂层开始失重，涂层表面也出现了较多的孔洞，说明涂层已基本失去了防护作用。



a 截面形貌



b EDS 面扫描

图 3 ZrB₂-SiC 涂层的截面形貌及 EDS 面扫描图^[42]
Fig.3 Cross-sectional micrographs and element mappings of ZrB₂-SiC coatings:
a) cross-sectional micrographs, b) EDS element mappings^[42]

使用等离子喷涂制备 ZrB₂-SiC 涂层具有独特的优势，涂层沉积速率快、涂层厚度易于控制、操作简便、适合大规模生产等。但使用等离子喷涂制备 ZrB₂-SiC 涂层也存在一些问题，在等离子喷涂过程中，由于 SiC 的熔点和升华温度接近，SiC 会大量分解，使涂层中的 Si 含量严重下降且分布不均匀，在高温氧化过程中，如果没有均匀致密的 SiO₂ 层或硼硅玻璃层来阻挡氧气渗透以及填充涂层中出现的孔洞和裂纹，涂层性能会明显下降；涂层与基体之间为物理结合，结合强度差，在氧化过程中会因涂层和基体的热

膨胀系数差异较大而开裂；涂层的气孔率较高，为氧气扩散提供了通道，使涂层性能下降^[36-40]。直接使用等离子喷涂制备的 ZrB₂-SiC 涂层的性能较差，通过优化涂层的制备工艺、对喷涂粉体进行改性，以提升等离子喷涂涂层的性能，是未来重要的发展方向。

目前，ZrB₂-SiC 主要作为石墨和 C/C 复合材料的抗氧化和抗烧蚀涂层，使用不同方法制备的 ZrB₂-SiC 涂层的抗氧化和抗烧蚀性能如表 1 和表 2。通过对比发现，将多种涂层制备方法相结合，制备的多层复合结构涂层的抗氧化和抗烧蚀性能会得到明显的提升。

表 1 各种方法所制备的涂层的抗氧化性能对比
Tab.1 Comparison of oxidation resistance of coatings prepared by two methods

| Substrate | Coatings | Oxidation temperature/°C | Time/h | Weight change/% | Prepare method | Ref. |
|------------------|-------------------------------|--------------------------|--------|-----------------|---------------------|------|
| Graphite | ZrB ₂ -SiC/SiC | 1500 | 10 | +1.7 | Two-step PC | [16] |
| Graphite | ZrB ₂ -SiC/SiC | 1500 | 19 | -2.9 | Two-step PC | [20] |
| C/SiC composites | ZrB ₂ /SiC | 1700 | 2 | -5.19 | painting slurry+CVD | [21] |
| C/C composites | SiC/ZrB ₂ -SiC/SiC | 1500 | 110 | No details | PC+CVD | [41] |
| C/C composites | ZrB ₂ -SiC | 1500 | 4 | +4.25 | PS | [42] |
| C/C composites | SiC/ZrB ₂ -SiC-Si | 1500 | 150 | +0.89 | Two-step PC | [60] |

表 2 各种方法所制备的涂层的抗烧蚀性能对比
Tab.2 Comparison of ablation resistance of coatings prepared by two methods

| Substrate | Coatings | Ablation time/s | Linear ablation rate/(μm·s ⁻¹) | Flow rate/(L·h ⁻¹) | | Prepare method | Ref. |
|------------------|---|-----------------|--|--------------------------------|-------------------------------|---------------------|------|
| | | | | O ₂ | C ₂ H ₂ | | |
| Graphite | SiC/ZrB ₂ -SiC | 200 | 4.647 | 1300 | 1900 | Two-step PC | [3] |
| C/SiC composites | ZrB ₂ /SiC | 30 | 23.6 | 1512 | 1116 | painting slurry+CVD | [21] |
| C/C composites | ZrB ₂ -SiC | 40 | 4.4 | 720~1080 | 360~720 | PC | [26] |
| C/C composites | SiC/ZrB ₂ -SiC | 60 | 0.6 | 1512 | 1116 | PC+SAPS | [24] |
| Graphite | SiC/ZrB ₂ -SiC/ZrB ₂ /SiC | 298 | 0.57 | 1800 | 1900 | PC+CVD | [31] |
| C/C composites | ZrB ₂ -SiC/SiC | 60 | 0.56 | 880 | 650 | SPS+CVD | [41] |
| C/C composites | SiC/ZrB ₂ -SiC-Si | 30 | 0.21 | 1440 | 1440 | Two-step PC | [60] |

3 ZrB₂-SiC 涂层的改性研究

目前, 直接制备的 ZrB₂-SiC 涂层仍存在一些问题, 如涂层的致密性较差、涂层中元素分布不均匀、涂层与基体结合力较差等。通过对粉体改性和掺杂改性, ZrB₂-SiC 涂层性能得到了明显的提升, 具有重要的研究意义与价值, 涂层的改性机理和改性涂层的制备方法还应进行深入研究。

3.1 ZrB₂-SiC 粉体的改性

在等离子喷涂制备 ZrB₂-SiC 涂层时, 如果使用普通的 ZrB₂-SiC 粉末, 由于等离子射流的温度很高, 造成大量的 SiC 分解, 使涂层中的 Si 含量下降, 同时由于粉体的流动性较差, 在喷涂过程中熔化不充分, 使涂层的均匀性和致密性较差, 这些因素都会导致等离子喷涂制备的 ZrB₂-SiC 涂层的性能下降。但相比于包埋法和 CVD 法制备 ZrB₂-SiC 涂层, 等离子喷涂制备涂层的效率更高, 受试样尺寸和结构的影响较小, 能耗更低, 更适于大规模的生产和应用。通过对 ZrB₂-SiC 粉体进行改性, 从而提升等离子喷涂涂层的性能, 是一种有效的方法。

为了抑制在等离子喷涂过程中 SiC 的分解以及使 SiC 在涂层中均匀分布, 同时提升粉体的流动性, 可以使用喷雾干燥(spray drying)技术制备球形聚合粉, 然后再用于等离子喷涂。喷雾干燥^[44-45]是一种最有效、最常用的制备球形粉的方法之一, 乳浊液、悬

浊液、溶液都可使用喷雾造粒技术快速得到粒径分布均匀、表面形貌可控的球形粉。喷雾干燥的基本原理是: 将目标产物的粉末溶解在溶剂中制备成溶液, 通过雾化器形成液滴, 在反应器内液滴中的溶剂受热迅速蒸发而生成球形或近球形颗粒^[46-47]。造粒过程主要包括以下三步: (1)液滴的生成(喷雾); (2)液滴到颗粒的转化(溶剂的蒸发); (3)颗粒收集(与干燥气体分离)。实验室常用的喷雾干燥设备如图 4 所示。

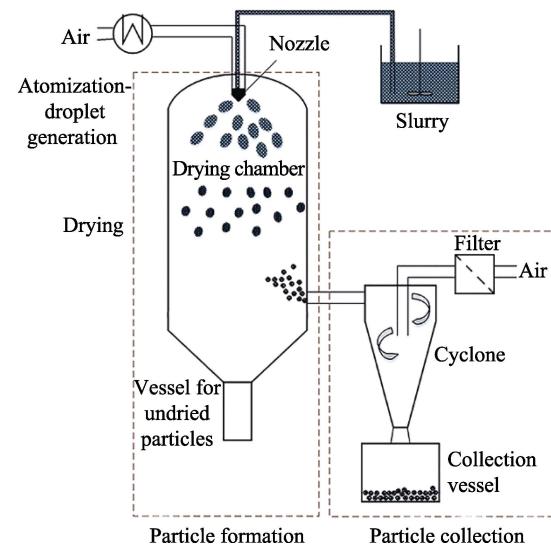


图 4 实验室常用的喷雾干燥机示意图^[45]
Fig.4 Diagram of a common laboratory scale spray dryer (droplets and granules are depicted oversized for better visibility)^[45]

Bartuli 等^[48]使用喷雾干燥法制备了 ZrB₂-SiC 球形粉，粒径主要分布于 40~80 μm，粉体表面存在一些孔洞，通过对粉体截面形貌观察发现，ZrB₂ 主要在球壳处，SiC 主要分布在球心处。这种结构形成的主要原因是喷雾干燥的过程中，雾化后的液滴会受到旋转螺旋运动，在离心力的作用下，液滴中较重的 ZrB₂ 向外表面迁移，较轻的 SiC 则留在中心。在等离子喷涂过程中，外壳中稳定、高熔点的 ZrB₂ 有利于保护球心处容易热分解的 SiC，既可以提高涂层中 SiC 的含量，又能使 SiC 在涂层分布较均匀。通过 XRD 对喷雾造粒后的粉末及等离子喷涂涂层的物相分析，发现涂层中的 SiC 峰没有出现明显的降低，说明在喷涂过程中 SiC 分解得到了有效抑制。王佳文等^[43]使用喷雾造粒法制备了约 40 μm 的 ZrB₂-SiC 球形粉，粉体的流动性较好，使用等离子喷涂在 C/C 复合材料表面制备了 ZrB₂-SiC 涂层，涂层与基体结合强度较高。在 1500 °C 静态氧化 4 h 后，质量增加 4.25%；在 1800 °C 氧-丙烷烧蚀 300 s 后，质量仅增加 0.71%，烧蚀 600 s 后，质量烧蚀率为 1.04×10^{-3} g/s。这说明涂层的抗氧化和抗烧蚀性能得到了一定的提升。

因此，使用喷雾干燥法制备球形聚合粉，然后用于等离子喷涂制备 ZrB₂-SiC 涂层，是一种非常有效的方法，能够提升粉体的流动性，在很大程度上减少喷涂过程中 SiC 的分解，使涂层中的 ZrB₂ 和 SiC 均匀分布，从而提升涂层的性能。但 Feng 等^[57]研究发现，喷雾干燥法制备的球形粉结合强度较低，部分粉体在到达等离子体射流前就已经破碎，导致粉体熔化不充分，涂层气孔率较高，为氧气扩散提供了通道，对涂层性能产生不利影响。为了提升喷雾干燥后球形粉的致密性和结合强度，使其在等离子喷涂过程中能够充分熔化，从而提升涂层的致密性，研究人员对喷雾干燥后的球形粉进行感应等离子体球化（induction plasma spheroidization）改性处理，然后再用于等离子喷涂^[49-51]。

感应等离子球化（IPS）是一种广泛用于粉末后处理的技术，可以显著提高粉体的球形度和致密性。当频射型交流电通过合适的线圈时，产生的震荡磁场将耦合到部分电离的气体中，这种等离子体即为感应等离子体^[32]。由于感应等离子体不与电极接触，可以消除可能存在的污染^[52]。感应等离子球化过程为：通过载气将粉体送入感应等离子枪内，粉末迅速熔化或半熔化，在表面张力的作用下快速球化，在较短的时间内凝固，从而获得球形度较高的粉末。感应等离子球化具有提高粉末的流动性、减少粉末中存在的缺陷、提高粉末的密度和纯度等优点，是制备高性能等离子喷涂涂层时重要的粉末预处理技术^[32,53-54]。

Sun 等^[58]先使用喷雾造粒法制备了 ZrB₂-SiC 球形粉，然后对其进行感应等离子球化处理。喷雾造粒后的粉体形貌如图 5 所示，可以看出，喷雾造粒后粉

体表面的 ZrB₂ 和 SiC 颗粒分布均匀，粒径较小的 SiC 颗粒填充在较大的 ZrB₂ 颗粒之间，表面存在一些气孔，粉体的致密性较差。感应等离子球化处理后的粉体形貌如图 6 所示，可以看出，粉体的球形度进一步

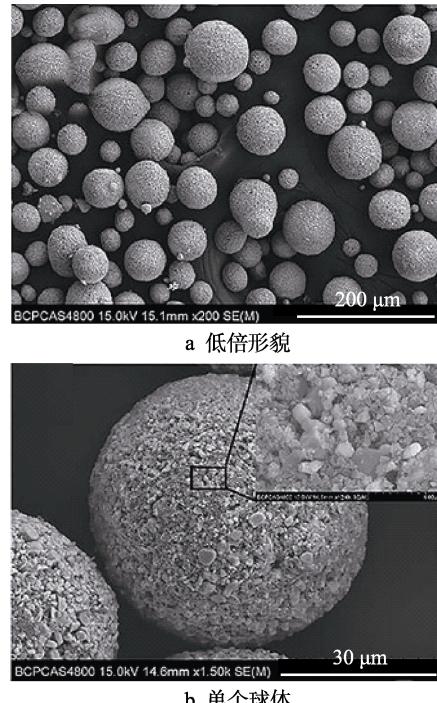


图 5 喷雾造粒后 ZrB₂-SiC 球形聚合粉的形貌图^[58]
Fig.5 Morphologies of agglomerated ZrB₂-SiC powders after spray drying: a) low magnification; b) single powder^[58]

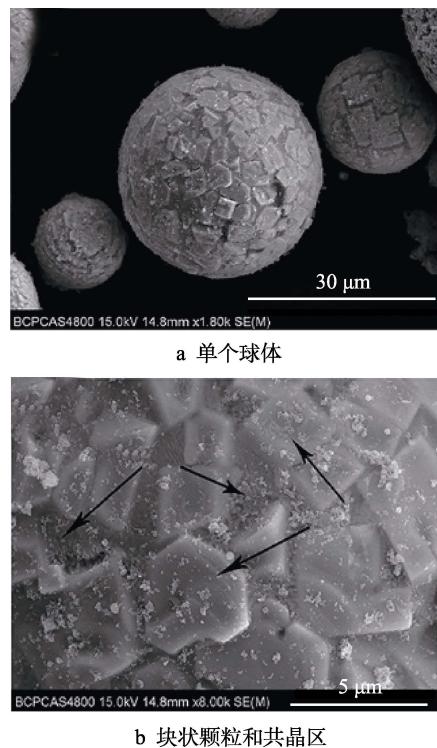


图 6 IPS 处理后的 ZrB₂-SiC 粉末^[58]
Fig.6 Surface morphology of the IPS-treated ZrB₂-SiC powders: a) single powder; b) granular and eutectic-like zones^[58]

提高, 粒径分布较均匀, 粉体表面光滑致密, 出现了两个区域, 块状颗粒区的成分主要为 ZrB₂, 共晶区的成分主要为 ZrB₂ 和 SiC 的共晶相, 粉体的致密性得到了较大提升。这种结构形成的主要原因是 ZrB₂ 的熔点较高, 在相对较低的温度下形成 ZrB₂ 和 SiC 的二元液相会向表面和 ZrB₂ 颗粒的间隙移动, 从而形成这种致密结构。在抛光不锈钢基体表面使用等离子喷涂制备单层涂层如图 7 所示, 喷雾造粒后的粉末形成的熔滴在基体表面呈不规则的聚集状态, 经感应等离子球化处理后, 粉末形成的熔滴在基体表面平铺, 说明经过感应等离子球化处理的粉末在等离子喷涂过程中熔化更充分, 与基体的结合也更好。通过对比可以明显看出, 经过感应等离子球化处理后, 粉体的球形度和致密性得到了明显的提升, 流动性较好, 在喷涂过程中能够充分熔化, 最后所形成涂层的致密性和结合强度会显著提升, 故感应等离子球化处理是使用等离子喷涂制备高性能涂层时必要的粉体改性方法。

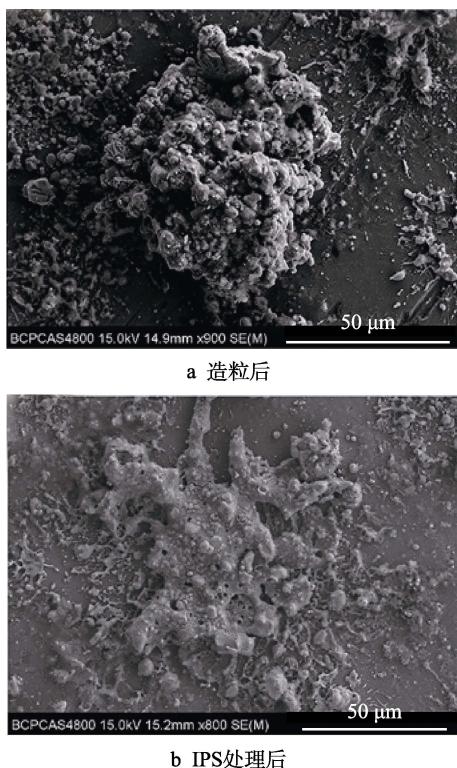


图 7 单层 ZrB₂-SiC 沉积在抛光的
不锈钢基体表面的形貌^[58]

Fig.7 “Single splat” morphologies of the a) agglomerated,
b) IPS-treated ZrB₂-SiC powders on the
mirror-polished steel substrates^[58]

3.2 ZrB₂-SiC 的掺杂改性

在石墨或者 C/C 表面制备 ZrB₂-SiC 涂层时, 通常会先制备一层与基体具有良好相容性的 SiC 粘结层, 既能提升涂层与基体的结合力, 又可以缓解涂层和基体之间热膨胀系数的差异。但通过包埋法制备的

SiC 粘结层中, 孔洞分布不均匀, 会导致后续制备的 ZrB₂-SiC 涂层中 ZrB₂ 分布不均匀, 在氧化过程中生成的 ZrO₂ 和 B₂O₃ 的均匀性较差, 从而使涂层的性能下降^[55,59-60]。为了使涂层中 ZrB₂ 均匀分布, Feng 等^[59] 使用包埋法在 C/C 复合材料表面制备 SiC 粘结层时, 在包埋粉中加入 Fe₂O₃ 对涂层进行改性研究, 发现 Fe₂O₃ 的加入使 SiC 粘结层中的孔洞均匀连续, 之后制备的 ZrB₂-SiC 涂层中, ZrB₂ 分布比较均匀。在 1500 ℃ 氧化测试发现, 涂层未经改性的试样氧化 50 h 后, 质量损失 3.36 mg/cm²; 涂层经 Fe₂O₃ 改性后, 试样氧化 150 h 后的质量损失仅为 0.76 mg/cm², 经改性后涂层性能得到了明显的提升。因此, ZrB₂ 和 SiC 的均匀分布对涂层性能具有重要影响, 涂层中 ZrB₂ 的均匀分布能够促使氧化过程中生成的维持涂层结构稳定的 ZrO₂ 和 ZrSiO₄ 的均匀分布, 有利于提升 SiO₂ 和硼硅玻璃膜的稳定性, 从整体上提升了涂层的性能。对 SiC 粘结层的改性研究, 是提升涂层性能的重要方法。

在中温阶段, SiO₂ 的流动性较差, B₂O₃ 的蒸发速率较高, 很难及时填补涂层中的孔洞和裂纹, 因此 ZrB₂-SiC 涂层在中温阶段的抗氧化性能较差^[60,55]。为了进一步扩宽 ZrB₂-SiC 涂层的应用温度范围, Feng 等^[60] 使用 B 元素对 ZrB₂-SiC 涂层进行改性, 改性后的试样在 900 ℃ 氧化 50 h 后的质量损失仅为 1.9%, 在 1500 ℃ 氧化 150 h 后仅增重 0.89%, 同时涂层的抗烧蚀性能也得到了一定的提升。经 B 改性后的 ZrB₂-SiC 涂层的高温抗氧化性并未降低, 但中温阶段的抗氧化能力得到明显的提升, 有效地扩展了该涂层的应用温度范围。其原因主要是因为经 B 改性后的 ZrB₂-SiC 涂层在 600~1000 ℃ 时, 会有充足的 B₂O₃ 生成, 熔融状态的 B₂O₃ (熔点约 450 ℃) 既能有效地填补涂层中出现的孔洞和裂纹, 又能有效地阻挡氧气进入。因此, 经 B 改性后的 ZrB₂-SiC 涂层的抗氧化温度范围得到了扩展, 抗烧蚀性能也得到了提升, 具有较好的综合性能。

为了使 ZrB₂-SiC 涂层的抗高温氧化能力进一步提升, Chen 等^[56] 使用高熔点的稀土氧化物 La₂O₃ 对 ZrB₂-SiC 涂层进行改性研究。在 1500 ℃ 氧化 550 h 后, 经改性涂层的试样的质量损失仅为 0.6%, 而未改性涂层的试样的质量损失为 1.89%; 在 1600 ℃ 氧化 107 h 后, 改性涂层试样的质量损失仅为 0.92%, 而未改性涂层的试样氧化 100 h 后的质量损失达到 7.01%。通过对比可以明显看出, 改性后涂层的抗高温氧化性能更好, 这主要是由于 La₂O₃ 的加入, 可以增加 SiO₂ 玻璃层的稳定性, 降低 SiO₂ 的蒸发速率, 同时也可以增加 ZrSiO₄ 的稳定性。因此, 使用高熔点的稀土氧化物来提升 ZrB₂-SiC 涂层的抗高温氧化性具有重要的研究意义与价值。

由于 ZrB₂-SiC 涂层和基体的热膨胀系数存在差异, 在冷热循环过程中会导致涂层中出现裂纹, 引起涂层失效。晶须、纳米管、纳米线等具有较高的强度

和弹性模量，能够用来增韧陶瓷涂层，提高涂层和基体之间的热匹配性^[61-62]。Li 等^[63]在 C/C 复合材料表面制备了 SiC 纳米线增韧的 ZrB₂-SiC-ZrC 涂层。在 1500 °C 氧化 210.5 h 后，涂层经 SiC 纳米线增韧前后，试样的质量损失由 4.49% 下降为 0.29%，在 1500 °C 和室温热震 30 次，试样的质量损失由 11.13% 下降为 0.52%。通过对比可以明显地看到，经 SiC 增韧后，涂层的抗氧化和抗热震性能都得到了较大的提升，主要是由于纳米线能够有效地缓解热应力，同时提升涂层的韧性，使涂层中的孔洞和裂纹下降。通过纳米线增韧，涂层性能得到了明显的提升，对于涂层的增韧机理和增韧涂层的制备工艺应进行深入研究，以便能够得到广泛的应用。

4 前景与展望

随着航空工业的发展，高温部件的服役环境会更加苛刻，需要承受的温度更高、热流冲刷更严重、温度梯度变化更大、震动频率更高，这就对高温防护涂层提出了更高的要求^[1,64]。虽然对 ZrB₂-SiC 涂层的研究已经取得了一定的成果，但在涂层的制备、结构设计、改性方面仍存在一些问题，不能满足未来高温防护涂层的要求。今后可以从以下几方面对该涂层体系进行深入研究：

1) 提升该涂层和基体之间的热匹配性。热匹配性差是导致涂层失效的主要因素，可以通过优化涂层制备工艺，制备多层复合梯度涂层；或者通过对涂层进行增韧（纳米颗粒、纳米管、纳米线等），或设计新型的粘结层，使基体到涂层的热膨胀系数实现梯度变化。

2) 拓宽该涂层的服役温度范围。目前所制备的涂层的服役温度范围较窄，难以满足高温部件服役过程中较大的温度变化范围，深入研究涂层的防护机理，通过结构设计或引入掺杂元素等方式，使涂层在较宽的温度范围内都能有效地保护基体材料。

3) 建立统一的涂层性能评价标准。对涂层性能进行测试时，测试方法和测试条件的不同，会导致测试结果产生较大的差异，很难进行比较，必须建立统一的标准，全方位地评价涂层的综合性能。

4) 目前，涂层的制备和性能测试都与实际应用环境存在较大的偏差，应探索在大尺寸、复杂结构部件上应用该涂层的可行性，测试环境应尽可能地模拟实际服役环境。

参考文献：

- [1] JIN X, FAN X, LU C, et al. Advances in oxidation and ablation resistance of high and ultra-high temperature ceramics modified or coated carbon/carbon composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(1): 1-28.
- [2] KRISHNARAO R V, ALAM M Z, DAS D K. In-situ formation of SiC, ZrB₂-SiC and ZrB₂-SiC-B₄C-YAG coatings for high temperature oxidation protection of C/C composites[J]. Corrosion science, 2018, 141: 72-80.
- [3] WANG P, ZHOU S, HU P, et al. Ablation resistance of ZrB₂-SiC/SiC coating prepared by pack cementation for graphite[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 682: 203-207.
- [4] ZHANG Y, WANG H, LI T, et al. Ultra-high temperature ceramic coating for carbon/carbon composites against ablation above 2000 K[J]. Ceramics international, 2018, 44(3): 3056-3063.
- [5] FENG T, LI H, HU M, et al. Oxidation and ablation resistance of the ZrB₂-CrSi₂-Si/SiC coating for C/C composites at high temperature[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 662: 302-307.
- [6] YAO D, LI H, WU H, et al. Ablation resistance of ZrC/SiC gradient coating for SiC-coated carbon/carbon composites prepared by supersonic plasma spraying[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(15): 3739-3746.
- [7] HAN J, HU P, ZHANG X, et al. Oxidation behavior of zirconium diboride-silicon carbide at 1800 °C[J]. Scripta materialia, 2007, 57(9): 825-828.
- [8] REZAEI A, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. The effect of a graphite addition on oxidation of ZrB₂-SiC in air at 1500 °C[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(2): 413-421.
- [9] LEVINE S R, OPILA E J, HALBIG M C, et al. Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aeropropulsionuse[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(14/15): 2757-2767.
- [10] MONTEVERDE F, BELLOSI A, GUICCIARDI S. Processing and properties of zirconium diboride-based composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(3): 279-288.
- [11] GUO S, MIZUGUCHI T, IKEGAMI M, et al. Oxidation behavior of ZrB₂-MoSi₂-SiC composites in air at 1500 °C[J]. Ceramics international, 2011, 37(2): 585-591.
- [12] HU P, GUOLIN W, WANG Z. Oxidation mechanism and resistance of ZrB₂-SiC composites[J]. Corrosion science, 2009, 51(11): 2724-2732.
- [13] WANG Z, WU Z, SHI G. The oxidation behaviors of a ZrB₂-SiC-ZrC ceramic[J]. Solid state sciences, 2011, 13(3): 534-538.
- [14] ASL M S, NAYEBI B, AHMADI Z, et al. Effects of carbon additives on the properties of ZrB₂-based composites: A review[J]. Ceramics international, 2018, 44(7): 7334-7348.
- [15] 师昌绪，李恒德，周廉. 材料科学与工程手册[M]. 北京：化学工业出版社，2004.
SHI Chang-xu, LI Heng-de, ZHOU Lian. Materials science

- and engineering handbook[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [16] POURASAD J, EHSANI N. In-situ synthesis of SiC-ZrB₂ coating by a novel pack cementation technique to protect graphite against oxidation[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 690: 692-698.
- [17] FAHRENHOLTZ W G. Thermodynamic analysis of ZrB₂-SiC oxidation: Formation of a SiC-depleted region[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(1): 143-148.
- [18] HWANG S S, VASILIEV A L, PADTURE N P. Improved processing and oxidation-resistance of ZrB₂ ultra-high temperature ceramics containing SiC nanodispersoids[J]. Materials science and engineering: A, 2007, 464(1-2): 216-224.
- [19] REZAIE A, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Evolution of structure during the oxidation of zirconium diboride-silicon carbide in air up to 1500 °C[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(6): 2495-2501.
- [20] WANG P, HAN W, JIN X, et al. Oxidation resistant zirconium diboride-silicon carbide coatings for silicon carbide coated graphite materials[J]. Journal of alloys and compounds, 2015, 629: 124-130.
- [21] YANG X, WEI L, SONG W, et al. ZrB₂/SiC as a protective coating for C/SiC composites: Effect of high temperature oxidation on mechanical properties and anti-ablation property[J]. Composites part B: Engineering, 2013, 45(1): 1391-1396.
- [22] WANG D, ZENG Y, XIONG X, et al. Ablation behavior of ZrB₂-SiC protective coating for carbon/carbon composites[J]. Ceramics international, 2015, 41(6): 7677-7686.
- [23] HUANG D, ZHANG M, HUANG Q, et al. Fabrication and ablation property of carbon/carbon composites with novel SiC-ZrB₂ coating[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2015, 25(11): 3708-3715.
- [24] ZHANG Y, HU Z, LI H, et al. Ablation resistance of ZrB₂-SiC coating prepared by supersonic atmosphere plasma spraying for SiC-coated carbon/carbon composites[J]. Ceramics international, 2014, 40(9): 14749-14755.
- [25] MAJUMDAR S, SENGUPTA P, KALE G B, et al. Development of multilayer oxidation resistant coatings on niobium and tantalum[J]. Surface and coatings technology, 2006, 200(12/13): 3713-3718.
- [26] ZOU X, FU Q, LIU L, et al. ZrB₂-SiC coating to protect carbon/carbon composites against ablation[J]. Surface and coatings technology, 2013, 226: 17-21.
- [27] CHOY K L. Chemical vapour deposition of coatings[J]. Progress in materials science, 2003, 48(2): 57-170.
- [28] 王福贞, 马文存. 气相沉积应用技术[M]. 北京: 机械工业出版社 2006: 5-12.
- [29] 唐新峰, 袁润章. 化学气相沉积技术的研究及在无机材料制备中的应用进展(待续)[J]. 武汉工业大学学报, 1994(2): 135-139.
- [30] TANG Xin-feng, YUAN Run-zhang. Research on chemical vapor deposition (CVD) and its development in inorganic materials processing (to be continued)[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1994(2): 135-139.
- [31] 赵峰, 杨艳丽. CVD 技术的应用与进展[J]. 热处理, 2009, 24(4): 7-10.
- [32] ZHAO Feng, YANG Yan-li. Application and progress of CVD technology[J]. Heat treatment, 2009, 24(4): 7-10.
- [33] WANG P, LI S, WEI C, et al. Microstructure and ablation properties of SiC/ZrB₂-SiC/ZrB₂/SiC multilayer coating on graphite[J]. Journal of alloys and compounds, 2019, 781: 26-36.
- [34] BOULOS M. Plasma power can make better powders[J]. Metal powder report, 2004, 59(5): 16-21.
- [35] MOSTAGHIMI J, CHANDRA S. Heat transfer in plasma spray coating processes[J]. Advances in heat transfer, 2007, 40: 143-204.
- [36] 陈丽梅, 李强. 等离子喷涂技术现状及发展[J]. 热处理技术与装备, 2006(1): 1-5.
- [37] CHEN Li-mei, LI QIANG. The present status and development of plasma spraying technology[J]. Heat treatment technology and equipment, 2006(1): 1-5.
- [38] 王吉孝, 蒋士芹, 庞凤祥. 等离子喷涂技术现状及应用[J]. 机械制造文摘(焊接分册), 2012(1): 18-22.
- [39] WANG Ji-xiao, JIANG Shi-qin, PANG Feng-xiang. Present situation and application of plasma spraying technology[J]. Welding digest of machinery manufacturing, 2012(1): 18-22.
- [40] SMITH M F. Plasma spray deposition—A review of technology and research opportunities[C]// 23rd plasmadynamics and lasers conference. Nashville: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1992: 3031-3035.
- [41] FAUCHAIS P, MONTAVON G. Plasma spraying: From plasma generation to coating structure[J]. Advances in heat transfer, 2007, 40(7): 205-344.
- [42] BONIZZONI G, VASSALLO E. Plasma physics and technology; industrial applications[J]. Vacuum, 2002, 64(3): 327-336.
- [43] HEBERLEIN J, POSTEL O, GIRSHICK S, et al. Thermal plasma deposition of nanoparticle hard coatings[J]. Surface and coatings technology, 2001, 142: 265-271.
- [44] BOLELLI G, CANNILLO V, LUGLI C, et al. Plasma-sprayed graded ceramic coatings on refractory materials for improved chemical resistance[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(13): 2561-2579.
- [45] 任俊杰, 姚西媛, 李克智, 等. 超音速等离子喷涂制备 ZrB₂-SiC 基涂层 C/C 复合材料的氧化烧蚀性能研究[J]. 中国材料进展, 2017, 36(1): 75-80.
- [46] REN Jun-jie, YAO Xi-yuan, LI Ke-zhi, et al. Oxidation and ablation properties of ZrB₂-SiC based coating for carbon/carbon composites by supersonic plasma spraying[J]. Materials China, 2017, 36(1): 75-80.

- [42] NIU Y, WANG H, LI H, et al. Dense ZrB₂-MoSi₂ composite coating fabricated by low pressure plasma spray (LPPS)[J]. Ceramics international, 2013, 39(8): 9773-9777.
- [43] 王佳文. C/C 复合材料表面等离子喷雾沉积 ZrB₂-SiC 涂层及其抗高温氧化性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2016. WANG Jia-wen. High temperature oxidation resistance performances of ZrB₂-SiC coating son carbon/carbon composites by plasma spraying deposition[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- [44] 殷建安, 刘敏, 张小峰, 等. 喷雾干燥法制备 PS-PVD 用 8YSZ 纳米团聚粉末[J]. 表面技术, 2018, 47(10): 275-282. YIN Jian-an, LIU Min, ZHANG Xiao-feng, et al. 8YSZ nano agglomeration powder prepared by spray-drying for PS-PVD[J]. Surface technology, 2018, 47(10): 275-282.
- [45] AGNESE S Z, ZILGMA I, LIGA B C. Controlling the morphology of ceramic and composite powders obtained via spray drying—A review[J]. Ceramics international, 2017, 43(15): 11543-11551.
- [46] NANDIYANTO A B D, OKUYAMA K. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges[J]. Advanced powder technology, 2011, 22(1): 1-19.
- [47] OKUYAMA K, WULED LENGGORO I. Preparation of nanoparticles via spray route[J]. Chemical engineering science, 2003, 58(3/6): 537-547.
- [48] BARTULI C, VALENTE T, TULUI M. Plasma spray deposition and high temperature characterization of ZrB₂-SiC protective coatings[J]. Surface and coatings technology, 2002, 155(2/3): 260-273.
- [49] TONG J B, LU X, LIU C C, et al. Fabrication of microfine spherical high Nb containing TiAl alloy powder based on reaction synthesis and RF plasma spheroidization[J]. Powder technology, 2015, 283: 9-15.
- [50] LU C, FAN J, ZHAO P, et al. Preparation of hollow silica spheres by DC thermal plasma[J]. Powder technology, 2014, 266: 210-217.
- [51] SURESH K, SELVARAJAN V, VIJAY M. Synthesis of nanophase alumina, and spheroidization of alumina particles, and phase transition studies through DC thermal plasma processing[J]. Vacuum, 2008, 82(8): 814-820.
- [52] SAMAL S. Thermal plasma technology: The prospective future in material processing[J]. Journal of cleaner production, 2017, 142: 3131-3150.
- [53] 高斌, 王全胜, 柳彦博, 等. 感应等离子球化 Sm₂Zr₂O₇ 粉末涂层性能研究[J]. 热喷涂技术, 2015, 7(4): 31-36. GAO Bin, WANG Quan-sheng, LIU Yan-bo, et al. The research on properties of Sm₂Zr₂O₇ powder prepared by induction plasma spheroidization[J]. Thermal spray technology, 2015, 7(4): 31-36.
- [54] 古忠涛, 叶高英, 刘川东, 等. 射频等离子体球化钛粉的工艺研究[J]. 粉末冶金技术, 2010, 28(2): 120-124. GU Zhong-tao, YE Gao-ying, LIU Chuan-dong, et al. Study on the titanium powders spheroidization by using RF induction plasma[J]. Powder metallurgy technology, 2010, 28(2): 120-124.
- [55] PENG W, SHANBAO Z, XINGHONG Z, et al. Thermal cycling and oxidation resistance of B modified ZrB₂-SiC coatings on SiC coated graphite[J]. Surface and coatings technology, 2015, 280: 330-337.
- [56] CHEN M, LI H, YAO X, et al. High temperature oxidation resistance of La₂O₃-modified ZrB₂-SiC coating for SiC-coated carbon/carbon composites[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 765: 37-45.
- [57] FENG X, WANG X, LIU Y, et al. Oxidation behaviour of plasma-sprayed ZrB₂-SiC coatings[J]. Ceramics international, 2019, 45(2): 2385-2392.
- [58] SUN S, MA Z, LIU Y, et al. Induction plasma spheroidization of ZrB₂-SiC powders for plasma-spray coating[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(9): 3073-3082.
- [59] FENG T, LI H, HU M, et al. Oxidation and ablation resistance of Fe₂O₃ modified ZrB₂-SiC-Si coating for carbon/carbon composites[J]. Ceramics international, 2016, 42(1): 270-278.
- [60] FENG T, LI H, SHI X, et al. Oxidation and ablation resistance of ZrB₂-SiC-Si/B-modified SiC coating for carbon/carbon composites[J]. Corrosion science, 2013, 67: 292-297.
- [61] BECHER P F. Microstructural design of toughened ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74(10): 2720-2720.
- [62] WEI J, LI K, LI H, et al. Growth and morphology of one-dimensional SiC nanostructures without catalyst assistant[J]. Materials chemistry and physics, 2006, 95(1): 140-144.
- [63] LI L, LI H, LI Y, et al. A SiC-ZrB₂-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.
- [64] 张磊磊, 付前刚, 李贺军. 超高温材料的研究现状与展望[J]. 中国材料进展, 2015, 34(9): 675-683. ZHANG Lei-lei, FU Qian-gang, LI He-jun. Research state and prospect of ultra-high temperature materials[J]. Materials China, 2015, 34(9): 675-683.