

C/C 复合材料高温抗氧化陶瓷防护涂层的研究进展与展望

王麓焱¹, 刘荣军², 王衍飞², 李 端², 缪花明²

(1. 南昌航空大学材料科学与工程学院, 南昌 330063;

2. 国防科技大学, 空天科学学院新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073)

摘 要: C/C 复合材料具有优异的力学性能, 在航天航空、核能、化工、汽车、医疗等多个领域具有较高的应用潜力, 但由于高温下会被迅速氧化, 限制了其应用极限, 在 C/C 复合材料表面制备抗氧化陶瓷涂层是提高其高温抗氧化性能的有效手段之一。本文依据不同抗氧化机理对当前 C/C 复合材料高温陶瓷防护涂层进行了归类讨论, 并对 C/C 复合材料高温陶瓷抗氧化涂层的未来发展方向进行了适当展望。

关键词: 碳/碳复合材料; 抗氧化; 表面涂层; 抗氧化机理

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)03-0688-12

网络出版时间: 2025-01-02



C/C 复合材料具有低密度($0.9\sim 1.9\text{ g/cm}^3$)、高比强度、高比模量、高热传导性、低热膨胀系数($1.0\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)、断裂韧性好、耐辐射、耐磨、耐烧蚀等优点。尤其是 C/C 复合材料在高温真空下的强度并不会衰减, 甚至略有提升, 因此, 该材料是极具应用潜力的耐高温材料之一^[1], 可用于航天航空、核能、化工、汽车、医疗等多个领域, 如飞机刹车盘、发动机的尾喷管和燃烧室、核反应堆中用石墨和石墨堆燃料棒等。

然而, C/C 复合材料在高温环境下的较差抗氧化性限制了其应用。研究表明, C/C 复合材料在空气中, 温度高于 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时开始氧化, 氧化后的 C/C 复合材料表面会形成孔隙, 氧气则通过孔隙进入内部不断与碳基体反应, 最终导致结构疏松, 强度和其他机械性能也迅速降低^[2-3]。在 C/C 复合材料表面制备涂层是解决上述问题的有效途径之一, 其原理是通过在 C/C 复合材料外部涂覆抗氧化涂层材料, 防止有氧气氛与 C/C 复合材料的直接接触, 阻挡含氧气体在材料内部的扩散, 从而达到高温下氧化防护的目的^[4]。

本文综述了近年来 C/C 复合材料高温抗氧化陶瓷防护涂层的研究现状, 介绍了高温抗氧化涂层的结构、种类、制备工艺及相关的抗氧化效果与机理, 指出了当前研究存在的问题, 并对未来研究方向进行了合理展望。

1 高温抗氧化陶瓷防护涂层的结构形式与材料

C/C 复合材料高温防护涂层一般选用具有高熔点和优异抗氧化性的陶瓷材料作为出发点。此外, 随着应用环境的愈发苛刻, 研究人员一般在涂层中加入金属化合物提升涂层的抗氧化性, 但这些化合物与 C/C 基体热膨胀系数($1\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)相差过大, 这会导致在高温空气环境下涂层产生裂纹造成 C/C 基体氧化, 因此, 单层涂层形式已经无法满足 C/C 复合材料的防护需求, 相比之下, 复合涂层通过在基体与外层涂层之间加入缓解层涂层, 不仅可解决与基体热膨胀系数差异而产生裂纹的问题, 也可形成双层或多层的阻氧屏障进一步的保护 C/C 基体不被氧化, 因此, 复合涂层正逐渐取代单层涂层。复合涂层一般由缓解层、中间层(又被称为阻氧层)和

收稿日期: 2024-09-06。 修订日期: 2024-10-23。

基金项目: 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室基金(6142907220301)。

第一作者: 王麓焱(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 刘荣军(1978—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2024-09-06. Revised date: 2024-10-23.

First author: WANG Luyan (2000—), male, Master candidate.

E-mail: wangluyan123892@163.com

Correspondent author: LIU Rongjun (1978—), male, Ph.D., Researcher.

E-mail: rongjunliu@163.com

密封层这 3 层(如图 1 所示)中 2 类或 3 类构成,也有研究人员制备多层梯度涂层或多层阻氧层涂层结构,这些多层涂层结构在每 1 层起到抗氧化作用的同时,也能让热膨胀系数形成梯度渐进式的改变。复合涂层中缓解层的作用是缓解基体与涂层之间的热膨胀系数差异过大而产生热应力,避免涂层之间产生裂纹,产生的裂纹一般都会是后面氧气进入基体的通道^[5]。阻氧层是用于阻止外部氧气进入基体的一层屏障,该层一般选用氧扩散率较低的物质。随着 C/C 复合材料的防护要求的环境越发苛刻,大部分的阻氧层都要求应用温度高于 1000 °C。密封层用于包覆基体,处于复合涂层最外层,用于抵抗环境介质(如湿气、化学物质等)的侵蚀,具有致密结构。该层一般具有低孔隙率、一定的流动性和自愈性等特点。

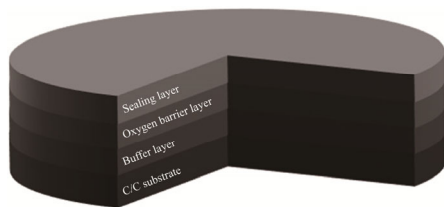
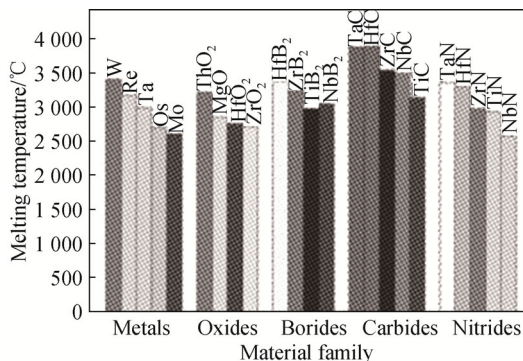


图 1 复合涂层的组成

Fig. 1 Composition of composite coatings

C/C 复合材料常用的陶瓷防护涂层材料主要有 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Si_3N_4 和 SiC 等,这些材料具有低饱和蒸气压、高热导率和电导率、良好的抗热震性能等一系列优点,其在高温环境下一般通过在 C/C 复合材料表面生成玻璃相或氧化物的方式发挥抗氧化效果。近年来,熔点超过 3000 °C^[6-7](见图 1)、具有优良的高温抗氧化和耐烧蚀性的超高温陶瓷,如难熔金属(Hf、Zr、Ta 等)的硼化物、碳化物、氮化物,

图 2 常见高温耐火材料的熔点^[7]Fig. 2 Melting point of common high-temperature refractory materials^[7]

例如 ZrC 、 HfC 、 TaC 、 HfB_2 、 ZrB_2 、 HfN 等正逐渐被研究人员重视,用来研发 1700 °C 以上的超高温 C/C 复合材料抗氧化涂层。以下主要基于高温抗氧化陶瓷涂层的抗氧化机理进行归类论述。

2 高温陶瓷涂层研究现状

2.1 基于自愈合玻璃相保护机理的陶瓷涂层

通过在氧化环境中形成自愈合玻璃相以提高涂层抗氧化性,是目前高温陶瓷涂层最常见的抗氧化保护机制。其中, SiO_2 和 B_2O_3 为最常见的玻璃相。 B_2O_3 一般由硼化物,如 B_4C 、 HfB_2 、 ZrB_2 等氧化后生成,但单一的 B_2O_3 涂层在 1000 °C 以上高温时因生成的 B_2O_3 玻璃相挥发限制了其自身的应用,因此,需要在涂层中加入硅化物去弥补 1000 °C 以上抗氧化性能的不足。

硅化物陶瓷涂层在航空航天领域被广泛应用,特别是用于航空发动机的制造。这些涂层能够提供热障和保护,以抵御高温和气体侵蚀。它们有助于提高发动机的效率和寿命,降低燃料消耗。硅化物通常具有良好的热导率和较高的抗氧化性,能够在高温下稳定存在,这使得它们在高温环境中的应用得以实现。氧化后生成的 SiO_2 膜有着较高的致密度,且氧扩散率低。 SiC 是具有高硬度(莫氏硬度: 9.5)、高强度、高热导率($490 \text{ W}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$)、低热膨胀系数($4.5\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)的硅化物材料之一,因和 C/C 复合材料有着相似的热膨胀系数($1\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$),所以在多层陶瓷涂层中往往用 SiC 作为缓解层涂层使用^[8-12]。在含有硼化物的涂层中加入 SiC 可以提高涂层在高温下的抗氧化能力,而且 SiC 氧化后生成 SiO_2 也会和 B_2O_3 形成硅硼玻璃相,可以阻止基体材料在 1000 °C 左右的氧化,在一定的温度区间可起到缓冲作用。表 1 中的 $\text{SiC}/\text{Si}-\text{B}_4\text{C}$,是基于以上抗氧化机理制备的复合涂层,是典型的以 SiC 作为缓解层,抗阻氧层生成的玻璃相为抗氧化机理的复合涂层。Jiao 等使用刷涂法制备的 $\text{SiC}/\text{Si}-\text{B}_4\text{C}$ 体系的复合涂层,在氧化实验时氧化产物 SiO_2 与 B_2O_3 形成了复合的硼硅玻璃相,保证了涂层在 900~1100 °C 温域内氧化膜的连续性,提高了涂层在次温域的抗氧化性能和自愈合能力^[13]。Fan 等使用 PDC(聚合物衍生陶瓷法)结合浆液涂刷法的方式制备了含有硼硅玻璃的抗氧化涂层。制备的涂层样品可在 800 °C 空气中氧化 10 h 后,质量损失率为 -2.48%,并且涂层截面无明显缺陷,证明优化后的涂层具有优异的抗氧化性能^[14]。表 1 为基于自愈合玻璃相保护机理的陶瓷涂层研究现状。

表 1 基于氧化生成玻璃相保护机理的陶瓷涂层研究现状

Table 1 Research status of ceramic coatings based on glass phase protection mechanism

Oxidation resistant coating	Preparation process	Oxidation temperature/°C	Oxidation time/h	Mass loss/%
SiC/Si-B ₄ C ^[13]	Slurry brushing	1500	2	2.21
SiCN-Borosilicate glass ^[14]	Slurry brushing-sintering	800	10	-2.48
SiOC ^[15]	CVD(Chemical Vapor Deposition)	1400	12	4.87
SiC-Mo(Al, Si) ₂ ^[16]	Pack cementation	1500	29	7.66
SiC/MoSi ₂ -SiOC-Si ₃ N ₄ ^[17]	Slurry brushing	1500	100	0.63
SiC/mullite-Si-Al ₂ O ₃ ^[18]	Pack cementation	1500	75	4.6

除了 SiC 之外, MoSi₂ 也是涂层中产生 SiO₂ 的物质之一。该材料具有金属和陶瓷双重特性, 能够在 1700 °C 的温度下生成连续的 SiO₂ 玻璃层保护基材不被氧化, 而且 MoSi₂ 可以在较宽的温度范围内有较好的保护能力。MoSi₂ 密度(6.31 g/cm³)适中、熔点高(1930 °C)、热稳定性好和高温抗氧化性和耐腐蚀性优异, 这使其成为高温氧化气氛中有吸引力的外层材料, MoSi₂ 经高温干燥空气环境氧化后生成的 Mo₅Si₃ 有良好的抗蠕变性能, 同时也能生成玻璃状 SiO₂[反应方程式(1)–方程式(3)], 在 1800 °C 以下具有优异的抗氧化性能^[19–23]。



Niu 等^[17]制备 SiC/MoSi₂-SiOC-Si₃N₄ 复合涂层, 涂层样品有良好的抗氧化能力, 其中 Si₃N₄(3.5×10⁻⁶/°C)的加入缓解了涂层的热膨胀系数不匹配的问题并且由阻氧层的 MoSi₂ 生成 SiO₂ 玻璃相, 两者是确保涂层有良好抗氧化性能的关键, SiC/MoSi₂-SiOC-Si₃N₄ 涂层可以保护 C/C 基体在 1500 °C 氧化 100 h 后质量损失率仅为 0.63%。表 1 中通过原位反应法和包埋法结合的方法制备 SiC-Mo(Si, Al)₂ 涂层结构, 经研究发现, 当铝硅比例为 1:10 时所制备的涂层致密度高, 因为在包埋法制备涂层时铝为液态相, 增强了粉料的浸渗能力使得涂层致密且增厚, 这有助于提高涂层的抗氧化能力, 该结构涂层在 1500 °C 静态空气中氧化 29 h 后质量损失率为 7.66%。

近年来研究发现, SiOC 陶瓷同样具有良好的结构和功能性能, 不仅有优异的高温抗氧化性, 而且热膨胀系数(3.5×10⁻⁶/°C)接近 C/C 复合材料, 因此, 有研究人员用 CVD(化学气相淀积)的方法在 C/C 复合材料表面制备了 SiOC 涂层。通过对比不同沉积温度下制备的 SiOC 涂层, 发现温度为 1165 °C 时制备的涂层抗氧化效果最好, 质量损失率为 0.44%, 这归因于制备的涂层氧化后形成了较厚的 SiO₂ 玻

璃相保护层, 和涂层中游离碳的含量相对较低^[24]。

总之, 玻璃相大多是以氧化后生成的 B₂O₃ 玻璃相和 SiO₂ 玻璃相为主, 它们在不同温度环境下分别起着保护基体不被氧化的关键作用。但 B₂O₃ 或 SiO₂ 玻璃相都会在超高温环境下挥发, 因此, 无法保护 C/C 复合材料基体不被氧化。在超高温环境下基于玻璃相保护涂层所要解决关键问题之一是寻找能耐高温且热稳定性好的玻璃相或是含玻璃相的复合结构, 但这还需要大量的探索和优化涂层体系。

2.2 基于增强型玻璃相保护机理的陶瓷涂层

在抗氧化涂层中生成的玻璃相是保护基体不被氧化的关键, 但在高温下涂层中玻璃相的挥发和热稳定性差等问题, 限制了涂层在高温下起到较好的抗氧化效果。研究发现在高温氧化下涂层中生成的纳米颗粒、在涂层中直接加入耐高温金属氧化物颗粒或是在抗氧化层原位生成特殊结构可增加玻璃相的热稳定性, 主要机理为纳米颗粒物和金属氧化物颗粒与玻璃相可以形成钉扎作用提高玻璃相热稳定性, 且玻璃相中的颗粒可以起到阻止裂纹生成和偏转裂纹的效果。

其中纳米颗粒物大多为硼化物、碳化物加入涂层中, 后经氧化生成氧化物颗粒(表 2 为常见耐高温金属碳化物、硼化物和氧化物的基本性质)^[25–26]。表 3 为基于增强型玻璃相保护机理的陶瓷涂层研究现状。

表 2 难熔金属碳化物、硼化物和氧化物的基本性能^[25–26]
Table 2 Basic properties of refractory metal carbides^[25–26]

Metal	Density/(g·cm ⁻³)	Melting point/°C	Coefficient of thermal expansion×10 ⁶ /°C)
TiC	4.93	3 147	7.74
ZrC	6.9	3 530	7.20
HfC	12.6	3 890	5.60
TaC	14.3	3 985	7.10
NbC	7.78	3 613	7.20
HfB ₂	10.5	3 250	5.70
ZrB ₂	5.8	3 245	6.90
TaB ₂	12.6	3 037	—
HfO ₂	10.2	2 900	6.50

表 3 基于增强玻璃相保护机理的陶瓷涂层研究现状

Table 3 Research status of ceramic coatings based on enhanced glass phase protection mechanism

Oxidation resistant coating	Preparation process	Oxidation temperature/°C	Oxidation time/h	Mass loss/%
HfB ₂ -MoSi ₂ -TaB ₂ ^[32]	SPS(spark plasmasintering)	1700	1.7	0.3
ZrB ₂ -SiC-Si ₃ N ₄ ^[41]	Slurry brushing-CVD	900	32	3.56
SiC/TaB ₂ -MoSi ₂ ^[42]	Slurry brushing	1500		3.0
HfB ₂ -SiC ^[43]	Slurry dipping	900	494	0.04
SiC/HfB ₂ -SiC ^[44]	CVI(Chemical Vapor Infiltration)	1700	100	2.4
SiC/HfB ₂ -SiC ^[45]	Pack cementation-slurry dipping-CVI	1700	166	2.77
ZrB ₂ -SiC-Ta ₄ HfC ₅ /Ta ₄ HfC ₅ ^[46]	Sol-gel-slurry brushing	1500	20	3.3
TaB ₂ -SiC-Si ^[47]	Slurry dipping	1550	168	2.06
ZrB ₂ -SiC-TaSi ₂ -Si ^[48]	Slurry brushing-GSI (Gaseous Silicon Infiltration)	1500	300	-4.76
SiC/ZrB ₂ -SiC-TaSi ₂ ^[49]	Pack cementation-slurry dipping	1700	0.5	
SiC _w -HfB ₂ -SiC-Si/SiC ^[50]	CVD-GSI	1500	468	0.88
HfB ₂ -WB ₂ -Si/SiC-SiC _w ^[51]	PIP-reactive melt infiltration-slurry brushing	1500	20	-0.1
SiC-Si/HfB ₂ -MoSi ₂ ^[52]	Pack cementation-slurry Painting- <i>in-situ</i> reaction	1700	73	8.54
HfB ₂ -SiC-MoSi ₂ -Si/SiC-Si ^[53]	Pack cementation-slurry dipping-GSI	1650	618	2.62
SiC-HfB ₂ -Si ^[54]	Slurry dipping-GSI	1500	538	0.69
HfSi ₂ -HfB ₂ -SiC ^[55]	Reactive infiltration-slurry dipping	1500	744	-1.41
SiC-Si ^[56]	Pack cementation-slurry dipping-sintering	1500	846	0.16
SiC/SiC-ZrSi ₂ ^[57]	Pack cementation-slurry dipping	1500	901	-1.14
SiC/ZrSi ₂ -MoSi ₂ ^[58]	Plasma spraying	1450	42	1.89
SiC/ZrSi ₂ -MoSi ₂ -ZrB ₂ ^[59]	SHS(self-propagation high-temperature synthesis)	1650	0.75	
SiC/CrSi ₂ -HfB ₂ -SiC ^[60]	Pack cementation	1700	415	1.6
CrSi ₂ -ZrSi ₂ -SiC-Si ^[61]	Pack cementation	1500	604	-4.83
SiC/ZrB ₂ -CrSi ₂ -Si/SiC ^[62]	CVD-slurry brushing-sintering	1400	340	2.79
SiC/LaB ₆ -MoSi ₂ -ZrB ₂ ^[63]	Plasma spraying	1500	80	0.17
SiC/SiC-ZrB ₂ ^[64]	Pack cementation-plasma spraying	1500	6	2.4
ZrB ₂ -ZrC-SiC ^[65]	Laser cladding	1600	0.6	0.51
SiC/Si-ZrSi ₂ -ZrB ₂ -HfB ₂ /SiC ^[66]	CVD-slurry brushing-sintering	1300	120	1.25

1) 离子增强型玻璃相

Ta 化合物是具有高熔点、高硬度和优异的化学稳定性的一类物质, 其中, TaC 是较为常见的钽化合物, 具有高熔点(3880 °C)、低热导率[55 W/(m·°C)]、抗热震能力好和化学性质稳定等优点。但其热膨胀系数($7.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)与基体差异过大, 因此, 很容易因热应力而产生裂纹, 一般应用于烧蚀涂层中^[27]。Ta₂O₅ 在高温下能够形成高密度的氧化物层, 可以为基体材料提供良好的抗氧化和耐腐蚀性能。Ta 原子可以提高玻璃相保护层的黏度, 降低氧的渗透性和挥发速率, 提高玻璃相的热稳定性^[28]。表 3 中的 SiC/TaB₂-MoSi₂ 和 SiC/Ta₂O₅-TaC 体系组成的复合涂层则是利用上述机理。氧化后涂层中生成了 Ta₂O₅ 分散在 SiO₂

玻璃相中, 此结构与单一的 SiO₂ 玻璃相比比生成的玻璃相更加稳定, 其中, SiC/TaB₂-MoSi₂ 复合涂层氧化后因 Ta₂O₅ 进入玻璃相, 之后生成的 Ta—Si—B—O 玻璃层是阻氧的关键。研究发现 Ta 元素的加入还可以与 Hf、Zr 等元素共同起到抗氧化的作用, 尤其是形成的 Hf—Ta—Si—O 氧化物可以有效的起到抗氧化保护作用^[29-30]。还有实验人员通过适当的加入 TaSi₂ 后发现对 HfB₂-SiC 涂层具有良好的强化效果和应用前景^[31]。而且 Ta⁵⁺ 通过自身的离子络合能力可有效地改善 HfO₂ 的聚集现象。Zhang 等使用放电等离子烧结(SPS)法制备了不同体积比(表 4)的 HfB₂-MoSi₂-TaB₂ 复合涂层, TaB₂ 的加入使得 C/C 复合材料的初始氧化温度升高^[32]。

表 4 HfB₂–MoSi₂–TaB₂ 的体积比^[32]Table 4 Volume ratio of HfB₂–MoSi₂–TaB₂^[32] $\phi/\%$

Experimental plan	HfB ₂	MoSi ₂	TaB ₂
1	60	40	0
2	55	40	5
3	50	40	10
4	45	40	15
5	35	40	25

 ϕ —Volume fraction.

该涂层良好的抗氧化效果得益于具有强离子络合能力的 Ta⁵⁺可以促进氧化物在非晶玻璃层中的均匀化分布,从而增强涂层的惰性氧阻挡能力。Ta⁵⁺通过其强离子复合作用与 Hf⁴⁺形成珊瑚状氧化物骨架,在 Ta–Hf–Si–O 玻璃相中起骨架支撑作用,不仅提高了玻璃层的黏度和强度,也提高了涂层的阻氧能力。

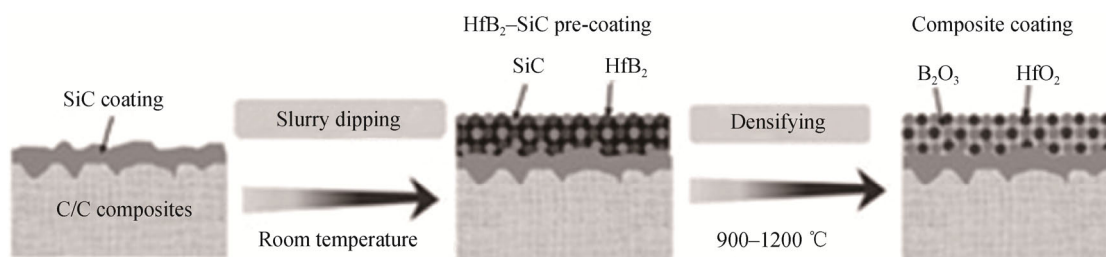
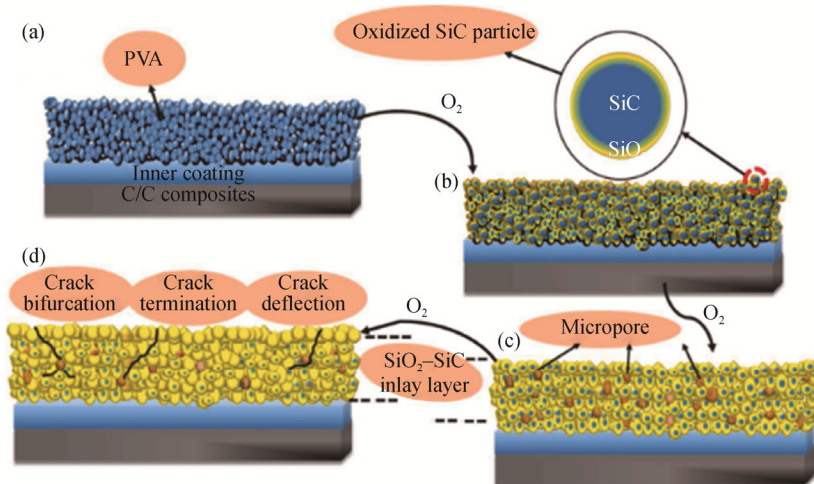
HfB₂ 作为硼化物的一种,因其高导热系数(104 W/(m·°C)) and 较低的热膨胀系数($5.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)是目前较为热门的高温抗氧化材料之一,其本身的抗氧化性能较差但与 SiC 一起做涂层时,可以显著提高其抗氧化性,除了在中低温下 SiO₂ 与 B₂O₃ 反应形成的硼硅玻璃相具有较低的氧扩散,起到氧扩散屏障的作用外^[33–38]。形成的 Hf–Si–O 玻璃相可以

耐受的极限温度为 1750 °C,同时 Hf–Si–O 玻璃相可以填补外层多孔 HfO₂ 层的缺陷,防止氧气进入内部 C/C 基体^[39]。因此,基于上述机理 HfB₂–SiC 体系的高温涂层也被大量研究。有研究者用低温浸渍的方法制备了一种 HfB₂–SiC 涂层。该团队制备了在 900~1500 °C 抗氧化涂层(流程见图 3)^[40]。

该涂层为宽温域抗氧化涂层,在氧化环境下因 Hf 阳离子扩散到 SiO₂ 晶格中,形成了新的更稳定的化学键,提高了 SiO₂ 玻璃的热稳定性,使得玻璃相可以持续保护基体在较宽温域下保证一段时间不被氧化。

2) 微孔–嵌体结构增强型玻璃相

Zhu 等使用浆料浸渍和包埋法制备出了一种带有微孔结构的 SiC–Si 涂层该结构涂层可保护 C/C 复合材料在 1500 °C 氧化 846 h,质量损失仅为 0.16%^[56]。制备的微孔结构可以阻止裂纹的扩展,而且氧化后的 SiC 颗粒被 SiO₂ 玻璃粘结,微孔被部分封闭,最终形成 SiO₂–SiC 嵌体结构可视为厚度超过 100 μm 的 SiO₂ 玻璃层,该玻璃层可以有效地阻挡氧气向 C/C 衬底的扩散(如图 4 所示)。此外,与致密 SiC 涂层表面的层状 SiO₂ 玻璃相比, SiC 颗粒之间的 SiO₂ 玻璃不易开裂。

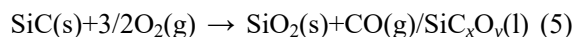
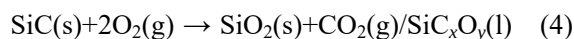
图 3 制备 HfB₂–SiC 涂层流程图^[40]Fig. 3 Process diagram for preparing HfB₂–SiC porous coating^[40]图 4 (a)制备后涂层; (b)氧化初期; (c)短期氧化; (d)长期氧化^[56]Fig. 4 Illustration diagram of the dual-layer coating after oxidation: (a) before oxidation; (b) initial oxidation; (c) short term oxidation; (d) long term oxidation^[56]

3) 颗粒增强型玻璃相

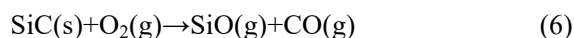
在颗粒增强型玻璃相中, Zr 化合物是热门的研究物质, 在制备涂层时大多使用 ZrB_2 、 ZrSi_2 作为锆源。其中, ZrB_2 是一种高热导率[100 W/(m·℃)]、低密度(6.1 g/cm³)、高强度和高硬度的材料, ZrB_2 氧化后生成的 ZrO_2 和 B_2O_3 都可起到抗氧化的作用, ZrB_2 氧化后生成的 ZrO_2 可以和 SiO_2 发生反应生成在 1700 ℃有抗氧化效果的 ZrSiO_4 不仅具有优异的化学稳定性、热稳定性、低透氧率和良好的耐蚀性, 而且还与 SiC 有相似的热膨胀系数(分别为: $3.7\sim 4.8\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, $4.5\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), 可以避免因应力差异而产生的开裂现象, 提高了涂层的稳定性, 同时, Zr 化合物颗粒分布于 SiO_2 玻璃相中起钉扎作用, 因此, ZrB_2 也被认为是超高温抗氧化涂层的最有前景的材料之一^[67-73]。表 3 中 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Ta}_4\text{HfC}_5/\text{Ta}_4\text{HfC}_5$ 、 SiC/SiC-ZrSi_2 和 $\text{SiC/ZrSi}_2\text{-MoSi}_2$ 都是以此作为抗氧化机理的涂层结构, 这些涂层被氧化后生成的 SiO_2 玻璃相因掺杂了 Zr 化合物颗粒作为增强相而变得稳定, 而且也减少了玻璃相中裂纹的生成, 因此具有良好的高温抗氧化性能。有研究人员使用两步包埋法, 先是在基体表面通过包埋法制备了 SiC 过渡层作为热应力缓解层, 之后再包埋法制备了 La_2O_3 改性的 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 为主体的阻氧层^[74]。实验证明在 1500 ℃时, 涂层生成的 Zr 化合物颗粒在 La-Si-O 玻璃中弥散分布, 生成致密的氧化膜。涂层在 1500 ℃抗氧化 550 h 和

1600 ℃抗氧化 107 h, 并能承受 1500 ℃至室温的热循环 50 次, 质量增益为 0.35%。

CrSi_2 可在高温下生成稳定的 Si-Cr-O 玻璃层, 有优异的抗蒸发和抗氧扩散能力, 氧化后生成的 Cr_2O_3 有较高的熔点(2266 ℃)可在玻璃相中作为颗粒相起到钉扎作用, 可阻止裂纹的产生和扩展, 因此, 该化合物也是高温抗氧化涂层的理想候选材料。Quan 等通过化学气相沉积(CVD)、电刷烧结和预氧化相结合的方法, 制备了 $\text{SiC/ZrB}_2\text{-CrSi}_2\text{-Si/SiC}$ 多层涂层, 涂层在宽温域下氧化, 氧化初期氧气由表层 SiC 层进入中间层会形成低氧渗透率的 Si-C-B-O 玻璃相和硼硅玻璃相这些抗氧化物质可以提高涂层的致密性和韧性, 并且表层 SiC 层发生被动氧化会形成无定形 SiO_2 和 SiC_xO_y 薄膜[方程(4)、方程(5)]^[75]。



之后表层的 SiC 层因为氧分压降低而发生氧化造成涂层损失[方程(6)], 表面 SiC_xO_y 的大量分解使得涂层以 SiO 和 CO_2 的形式损失, 同时会增加涂层的内应力的累积, 导致涂层产生裂纹(氧化保护/失效机理如图 5 所示)。



实验最终表明, 涂层的抗氧化主要与外层的 SiC 层有关, 提出适当增加 SiC 的厚度可进一步提高涂层体系的抗氧化性和使用寿命。

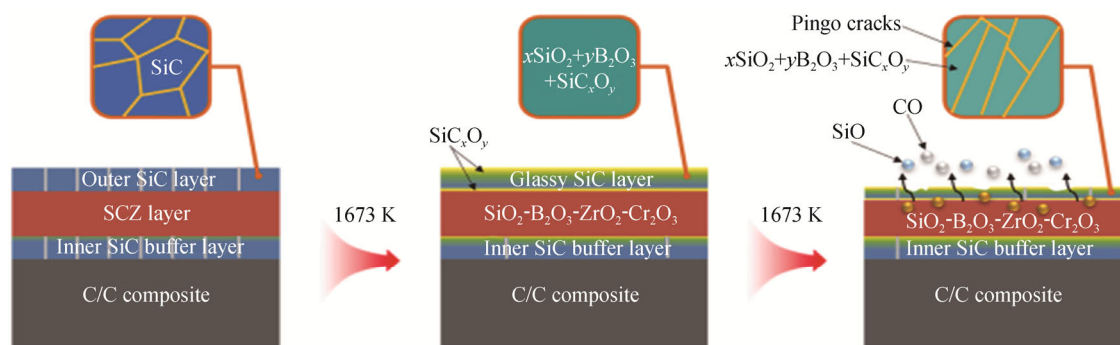


图 5 氧化保护/失效机理示意图^[75]

Fig. 5 Schematic diagram of oxidation protection/failure mechanism^[75]

激光熔覆是指用高密度激光束(能量密度可达 $1\times 10^{10}\sim 10^{12}$ W/cm²), 将通过同步送粉或预置粉末的方法涂覆在基体上的粉末材料和基体表面同时熔化, 并迅速凝固, 形成一层高硬度、耐高温、抗腐蚀及抗氧化表面涂层的工艺过程。激光熔覆作为一种新兴的表面改进技术, 相比之下, 具有基材与熔

覆层呈冶金结合、热影响区较小及稀释率低和熔覆层性能优异等众多优点^[76]。有实验人员通过激光熔覆技术制备了具有抗氧化和抗烧蚀性能的 $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ 超高温陶瓷复合涂层, 该方法制备的涂层较为致密靠近基体区域局部有裂纹产生, 经氧化测试后发现涂层厚度增加, 玻璃相中含有 Zr 化合

物颗粒,并且证明该涂层可在 1600 °C 保护 C/C 复合材料基体 1.7 h,涂层在 40 min 时氧化质量增加率为 0.51 g/cm² [65]。

ZrB₂ 虽然有着在高温下较为优异的抗氧化性能,但其生成的 ZrO₂ 会不可避免的发生相变导致涂层膨胀产生裂纹 [77]。有研究 [78] 表明, Ta 元素的加入可以将 ZrO₂ 稳定在高温相,不会在冷却过程中发生相变导致体积膨胀。Ji 等在 ZrB₂-MoSi₂ 涂

层中加入了 TaSi₂, 实验表面 TaSi₂ 的加入使得玻璃层由 Zr—B—Si—O 玻璃层转变为有颗粒增强效应的 Zr—B—Ta—Si—O 络合相玻璃层(如图 6 所示),能够有效地阻止氧渗透到碳基体中。氧化生成的高熔点 Zr/Ta 氧化物纳米晶可以紧密的包裹并嵌入玻璃膜中,不仅在氧化过程中起到涂层骨架的支撑作用,而且还增加了玻璃膜的整体黏度和耐热性 [79]。

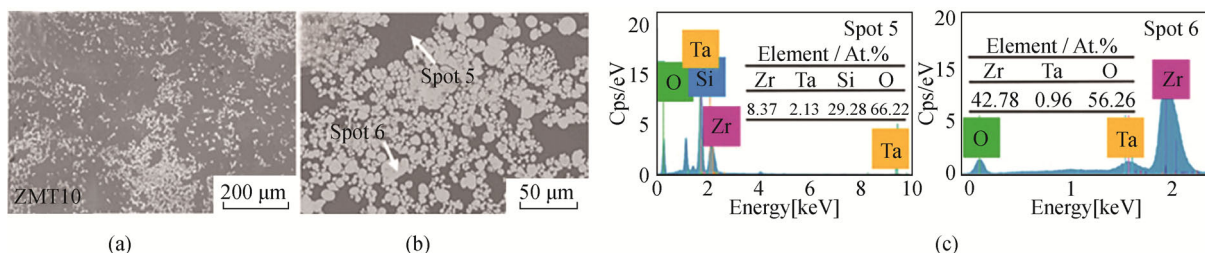


图 6 (a)为 ZrB₂-MoSi₂-TaSi₂ 涂层氧化表面的 SEM 照片; (b)为图 6a 局部放大图; (c)为图 b 的 EDS 能谱 [79]
Fig. 6 (a) SEM images of the oxidized surface of ZrB₂-MoSi₂-TaSi₂ coatings; (b) is local enlarged images of Fig. 6(a); (c) Point EDS analysis in the area(b) [79]

总之,在增强型氧化生成玻璃相保护机理的陶瓷涂层中大多是以颗粒增强型玻璃相为主,形成的颗粒大多是耐高温金属的氧化物因其本身有着耐高温、耐腐蚀、高硬度、附着力强、低热导率等特性,并且可以与玻璃相之间形成钉扎作用而对涂层的抗氧化效果有积极影响。但氧化物颗粒的大量聚集则会对涂层有负面影响,有实验发现氧化锆颗粒大量聚集会降低涂层的抗氧化性能。适量生成氧化物颗粒使其较好的形成弥散分布,则可以使涂层在高温下长时间有较好的抗氧化效果。

2.3 基于复合玻璃相的抗氧化涂层

除了上述 SiO₂、B₂O₃ 等玻璃相外,复合玻璃相在高温环境下有较好的流动性和润湿性,同样可填补涂层产生的裂纹,从而具有一定的自愈能力(表 5 为基于复合玻璃相的抗氧化涂层研究现状)。基于此,有研究人员制备出了 ZrSiO₄ 和铝硅酸的复合玻璃涂层,铝硅酸盐玻璃在高温下流动可以填补涂层的裂纹 [80]。在该机理的基础上,该团队制备了 SiC/ZAGC(ZrSiO₄ 和铝硅酸盐玻璃涂层即 ZAGC)和 SiC-SiC_w/SiC-ZrB₂/ZAG 复合涂层 [81–82]。其中,通过包埋法-刷涂法制备的 SiC/ZAGC 涂层通过熔融玻璃修补涂层上的缺陷来实现自愈性。此外,涂层在宽频带(1–22 μm)具有较高的红外发射率(≥0.93),这有利于涂层在高温阶段的冷却,从而提高涂层的抗氧化能力使得涂层有较好的抗化能力且

在 1500 °C 氧化 20 h 后,质量损失仅为 23.8 g/m² [81]。Gao 等研制出了一种 ZrO₂/ZrSiO₄-Glass(ZO-Glass)的复合玻璃涂层(见图 7),ZO-Glass 涂层刷涂在 SiC 包覆的 C/C 基体上之后完成涂层烧结,其中,ZO-Glass 玻璃涂层制备过程如图 7c 所示 [83],其抗氧化主要是依赖在高温下玻璃相的流动性起到一种自愈合的效果,玻璃中的 ZrSiO₄ 改善了玻璃的流动性,使得涂层有较好愈合裂纹的效果,最终实验在 1300 °C 氧化 650 h 后质量损失率仅为 0.6%。

也有研究者通过浆料刷涂烧结的方法制备了一种 HfC-TaC-B₄C-SiC/ZrSiO₄-Glass 双层涂层,该双层涂层可保护 C/C 复合材料基体在 1400 °C 空气中氧化 750.5 h 后质量损失仅为 3.48% [84]。Ma 等使用等离子喷涂的方法研究了不同含量的 Y₂O₃ 对 ZrB₂-SiC 涂层的影响,实验发现 Y₂O₃ 的加入使得涂层在表面生成一层热稳定性高且具有相似热膨胀系数的 Y₂SiO₅、Y₂Si₂O₇ 和 ZrSiO₄ 组成的复合玻璃层,该复合玻璃层既可以阻止玻璃相的挥发也可阻止裂纹的产生和扩展 [85]。

SiC_w(碳化硅晶须)是一种单晶纤维,具有高强度(>21 GPa)、高硬度、高弹性模量(>490 GPa)、高熔点(>2900 °C)等优点,可以缓解涂层热应力失配的问题。Xie 等在 ZAG 自愈合玻璃的基础上,进一步地在 SiC 缓解层中引入了 SiC_w,与之前的纯 SiC 缓解层相比提高了涂层的抗热震性能,从室温至 1500 °C 经 20 次热冲击后质量增加 6.24 g/m² [82]。

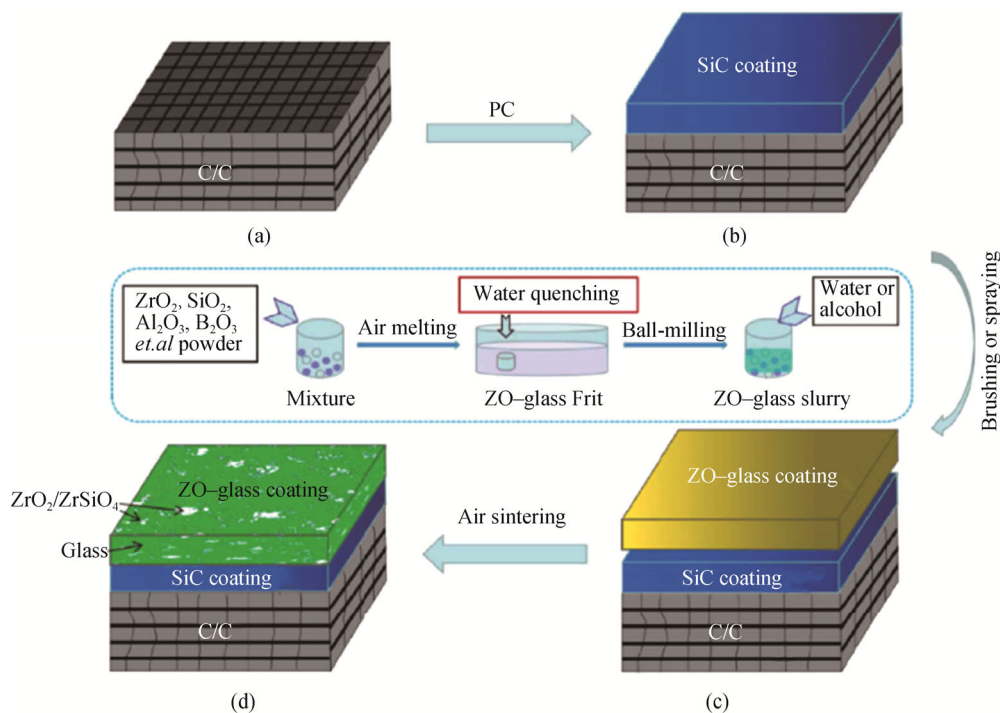


图 7 C/C 保护用 ZO 玻璃涂层的制备工艺示意图: (a)针刺 C/C 基板; (b)粉末包埋制备的 SiC 涂层; (c)浆液法制备的 ZO-玻璃涂层; (d)空气烧结后制备的 ZO-玻璃涂层^[83]

Fig. 7 Schematic illustration of the preparation procedures of ZO-glass coating for C/C protection. (a) Needle-punctured C/C substrate; (b) SiC coating prepared powder embedding; (c) ZO-glass coating by slurry technique and; (d) the ZO-glass coating after air-sintering^[83]

表 5 为基于硅酸盐玻璃相的抗氧化涂层研究现状

Table 5 shows the current research status of antioxidant coatings based on silicate glass phase

Oxidation resistant coating	Preparation process	Oxidation temperature/°C	Oxidation time/h	Mass loss/%
SiC/ZAGC ^[81]	Pack cementation-slurry brushing	1500	20	
SiC-SiC _w /SiC-ZrB ₂ /ZAG ^[82]	Slurry brushing-sintering	1500	20	
ZrO ₂ /ZrSiO ₄ -glass ^[83]	Pack cementation-slurry brushing	1300	650	0.6
HfC-TaC-B ₄ C-SiC/ZrSiO ₄ -glass ^[84]	Slurry dipping-slurry brushing-sintering	1400	750.5	3.48
ZrB ₂ -SiC-Y ₂ O ₃ ^[85]	Plasma spraying	1450	10	5.77
SiC-Si/ZrB ₂ -SiC-Si ^[86]	Slurry dipping-GSI	1700	78	1.16
ZrSiO ₄ -glass ^[87]	Slurry brushing-sintering	1200	573	0.33
SiC/ZrB ₂ -SiC-Y ₂ O ₃ ^[88]	Pack cementation-plasma spraying	1450	10	1.39

总之, 复合玻璃相通过协同发挥不同玻璃相优势, 除发挥自愈合功能外, 本身还具有优异的抗氧化性能, 可在高温和氧化条件下稳定地存在, 同时 Zr、Y、Al 等元素能够捕获氧分子, 形成稳定的氧化物层, 从而进一步保护 C/C 基材免受氧化损害。

3 结语与展望

随着航空航天领域的不断发展对 C/C 复合材料的抗氧化涂层的要求也越来越严苛, 目前, 对 C/C 复合材料抗氧化的陶瓷涂层主要是在 1700 °C 以下有一定的保护作用, 涂层也都以硅基陶瓷复合涂层

为主。其中 SiC 是做为复合涂层中缓解层的首选材料, 但随着不断地研究也出现了如 SiOC、SiC_w、Si₃N₄ 之类用于缓解外层涂层与基体之间热膨胀系数的材料。阻氧层材料则是以金属硅化物、硼化物或硅酸盐玻璃为主, 该层则是作为主要防止氧气入侵 C/C 基体的关键, 主要是在高温干燥空气环境下发生氧化时不断地生成致密的氧化膜和一些耐高温的氧化物颗粒, 生成的氧化膜可即时的填补因涂层中物质氧化生成的气体挥发带来的孔隙或因热膨胀系数差距较大产生的裂纹, 生成的氧化物颗粒则可以改善氧化膜的流动性和热稳定性, 两者之间形成了联动

协同的效果成为阻氧的主要屏障。

但目前研究的 C/C 复合材料抗氧化涂层在 1700 °C 以上的干燥空气环境时,因涂层表面形成的氧化膜粘度降低会被迅速破坏,涂层对 C/C 复合材料会失去保护作用。因而探索设计出适应 1700 °C 以上应用环境的超高温涂层体系是目前最为迫切的需求;其次,目前抗氧化性能涂层的性能数据缺失较多,热/力/水/氧等复杂耦合环境下材料的损伤演化机理等基础研究较薄;最后,当前大部分抗氧化涂层研究均为小尺寸的实验室样品级研究,抗氧化涂层在大尺寸实际工程构件上的适用性研究较少;因而未来的研究方向为:

1) 通过掺杂新型增强相,如一维、二维材料,通过高效的人工智能途径设计并优化合成新型超高温抗氧化陶瓷材料,通过对现有的抗氧化涂层或作用机理进行更复杂的组合,从而积极探索耐 1700 °C 以上高温抗氧化服役环境的 C/C 复合材料抗氧化涂层新体系。

2) 构建当前 C/C 复合材料抗氧化涂层的完整可靠的性能数据库,阐明相关保护机理,构建合理评价机制,探索关键控制方法,为实际应用提供设计参数和理论支撑。

3) 开展抗氧化涂层在不同尺寸、构型的 C/C 复合材料构件上的适应性研究,优化制备工艺流程,揭示关键控制因素,形成稳定的工艺控制路线,制定相关工艺标准。

参考文献:

- 焦更生, 李贺军, 李克智, 等. 包埋法制备碳/碳复合材料碳化硅涂层缺陷的形成机制及控制[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(6): 721–725.
JIAO Gengsheng, LI Hejun, LI Kezhi, et al. J Chin Ceram Soc, 2007, 35(6): 721–725.
- 茅振国, 罗瑞盈. C/C 复合材料抗氧化涂层材料体系的研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2017, 46(1): 75–84.
MAO Zhenguo, LUO Ruiying. Synth Mater Aging Appl, 2017, 46(1): 75–84.
- 李贺军, 陈苗苗, 姚西媛, 等. 自愈合 C/C 复合材料的研究现状与展望[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(1): 142–149.
LI Hejun, CHEN Miaomiao, YAO Xiyuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(3): 142–149.
- 祝俊良, 史小红, 陈梓山, 等. C/C 复合材料 SiC 涂层裂纹形貌及分布的研究[J]. 稀有金属, 2012, 36(3): 423–427.
ZHU Junliang, SHI Xiaohong, CHEN Zishan, et al. Chin J Rare Met, 2012, 36(3): 423–427.
- 张天助. C/C 复合材料 ZrB₂-SiC 基陶瓷涂层的制备及性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
ZHANG Tianzhu. Preparation and properties of ZrB₂-SiC based ceramic coating on C/C composites[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- 于长新, 王发刚, 刘新超, 等. C/C 复合材料超高温陶瓷涂层的研究进展[J]. 陶瓷学报, 2017, 38(6): 806–810.
YU Changxin, WANG Fagang, LIU Xinchao, et al. J Ceram, 2017, 38(6): 806–810.
- 严春雷, 袁蓓, 查柏林. 超高温陶瓷材料研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(11): 3703–3707.
YAN Chunlei, YUAN Bei, ZHA Bailin. Bull Chin Ceram Soc, 2017, 36(11): 3703–3707.
- SMEACETTO F, FERRARIS M, SALVO M. Multilayer coating with self-sealing properties for carbon-carbon composites[J]. Carbon, 2003, 41(11): 2105–2111.
- OTSUKA A, SAKAMOTO K, MASUMOTO H. A multi-layer cvd-sic coating for oxidation protection of carbon/carbon composite[J]. J Soc Mater Sci Jpn, 1999, 48(9Appendix): 163–168.
- DONG Q, YANG Z M. Effect of SiC on fabrication and properties of AlN/Mo/SiC composite ceramics[J]. Chin J Rare Met, 2011, 35(6): 904–908.
- OGURI K, SEKIGAWA T, KOCHIYAMA J, et al. Catalycity measurement of oxidation-resistant CVD-SiC coating on C/C composite for space vehicle[J]. Mater Trans, 2001, 42(5): 856–861.
- YANG H F, WANG H, RAN X Q. Overview on oxidation resistance of carbon/carbon composites at high temperature[J]. Carbon Tech, 2000, (6): 22–28.
- 焦星剑, 李同起, 张中伟, 等. C/C 复合材料的 SiC/Si-B₄C 涂层在 500 ~ 1500 °C 的抗氧化机制[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11): 3130–3136.
JIAO Xingjian, LI Tongqi, ZHANG Zhongwei, et al. Acta Mater Compos Sin, 2018, 35(11): 3130–3136.
- FAN S W, MA X, LI Z, et al. Design and optimization of oxidation resistant coating for C/C aircraft brake materials[J]. Ceram Int, 2018, 44(1): 175–182.
- YAN J J, WU X M, LIU Q D, et al. Microstructure and oxidation behavior of SiOC coatings on C/C composites co-deposited with HMDS and TEOS by using CVD process[J]. Ceram Int, 2024, 50(5): 7888–7896.
- 侯党社, 李克智. C/C 复合材料 SiC-Mo(Si,Al)₂ 涂层结构和抗氧化性能研究[J]. 复合材料科学与工程, 2021, (8): 91–94.
HOU Dangshe, LI Kezhi. Composites Science and Engineering, 2021, (8): 91–94.
- NIU F X, WANG Y X, ABBAS I, et al. A MoSi₂-SiOC-Si₃N₄/SiC anti-oxidation coating for C/C composites prepared at relatively low temperature[J]. Ceram Int, 2017, 43(3): 3238–3245.
- 仝珂, 李贺军, 史小红, 等. C/C 复合材料 SiC/mullite-Si-Al₂O₃ 复合涂层微观结构及抗氧化性能研究[J]. 固体火箭技术, 2009, 32(2): 226–229.
TONG Ke, LI Hejun, SHI Xiaohong, et al. J Solid Rocket Technol, 2009, 32(2): 226–229.
- ERFANMANESH M, BAKHSHI S R. Oxidation behavior of nanostructured and conventional MoSi₂ plasma-sprayed coatings[J]. Ceram Int, 2018, 44(13): 15839–15844.
- SUN J, FU Q G, HUO C X, et al. Oxidation response determined by multiphase-dependent melting degree of plasma sprayed MoSi₂ on Nb-based alloy[J]. J Alloys Compd, 2018, 762: 922–932.
- PAN Y, WANG S L. Insight into the oxidation mechanism of MoSi₂: Ab-initio calculations[J]. Ceram Int, 2018, 44(16): 19583–19589.
- WANG C C, LI K Z, HE D Y, et al. Oxidation behavior of plasma-sprayed MoSi₂-Yb₂O₃ composite coating at 1700 °C[J]. Ceram Int, 2020, 46(7): 9538–9547.
- WU H, LI H J, MA C, et al. MoSi₂-based oxidation protective coatings for SiC-coated carbon/carbon composites prepared by supersonic plasma spraying[J]. J Eur Ceram Soc, 2010, 30(15): 3267–3270.
- WU X M, YANG B B, LI Y P, et al. High temperature oxidation

- behaviors of C/C composites with SiOC coatings[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2024, 44(6): 3537–3543.
- [25] 张茂, 胡昌义, 魏燕, 等. 超高温碳基陶瓷材料研究进展[J]. 中文科技期刊数据库(全文版)工程技术, 2021, (9): 80–84.
- ZHANG Mao, HU Changyi, WEI Yan, et al. *Chin Sci Technol J Database Eng Technol*, 2021, (9): 80–84
- [26] 赵丹. 耐超高温陶瓷先驱体及其复合材料的制备和性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2011.
- ZHAO Dan. Preparation and properties of ultra-high temperature resistant ceramic precursors and their composites[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2011.
- [27] MA Q F, FANG R S. *Practical Manual on Physical Properties* [M]. Beijing: Agricultural Machinery Press, 1986
- [28] XU Y X, ZHENG W, DAI M Q, et al. Effect of TaSi₂ addition on long-term ablation behavior of HfB₂-SiC coating[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(14): 5802–5813.
- [29] Lee S J, Kim D K. Effect of TaB₂ addition on the oxidation behaviors of ZrB₂-SiC based ultra-high temperature ceramics[J]. *Korean J Mater Res*, 2010, 20(4): 217–222.
- [30] JIANG Y, LIU T Y, RU H Q, et al. Oxidation and ablation protection of multiphase Hf_{0.5}Ta_{0.5}B₂-SiC-Si coating for graphite prepared by dipping-pyrolysis and reactive infiltration of gaseous silicon[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 459: 527–536.
- [31] ZHANG M L, REN X R, CHU H A, et al. Oxidation inhibition behaviors of the HfB₂-SiC-TaSi₂ coating for carbon structural materials at 1700 °C[J]. *Corros Sci*, 2020, 177: 108982.
- [32] ZHANG M C, WANG L Y, REN X R, et al. Oxygen barrier resistance of HfB₂-MoSi₂-TaB₂ coatings in a wide temperature region[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(15): 25504–25515.
- [33] JIN X C, FAN X L, LU C S, et al. Advances in oxidation and ablation resistance of high and ultra-high temperature ceramics modified or coated carbon/carbon composites[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(1): 1–28.
- [34] 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.
- [35] PAUL A, VENUGOPAL S, BINNER J G P, et al. UHTC-carbon fibre composites: Preparation, oxyacetylene torch testing and characterisation[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2013, 33(2): 423–432.
- [36] PARTHASARATHY T A, RAPP R A, OPEKA M. A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂[J]. *Acta Mater*, 2008, 55(17): 5999–6010.
- [37] MONTEVERDE F, BELLOSI A. The resistance to oxidation of an HfB₂-SiC composite[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25(7): 1025–1031.
- [38] MALLIK M, RAY K K, MITRA R. Oxidation behavior of hot pressed ZrB₂-SiC and HfB₂-SiC composites[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2011, 31(1/2): 199–215.
- [39] TONG M D, CHEN C J, FU Q G, et al. Exploring Hf-Ta-O precipitation upon ablation of Hf-Ta-Si-C coating on C/C composites[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(6): 2586–2596.
- [40] 西北工业大学. 一种碳/碳复合材料表面宽温域长寿命抗氧化涂层及低温制备方法[P]. CN202210032714. 5. 2022-04-12.
- [41] 王馨爽, 陈招科, 熊翔, 等. C/C 复合材料 ZrB₂-SiC 基陶瓷涂层的微观结构及氧化机理[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(8): 1670–1678.
- WANG Xinshuang, CHEN Zhaoke, XIONG Xiang, et al. *Chin J Nonferrous Met*, 2017, 27(8): 1670–1678.
- [42] REN X R, LV J S, LI W, et al. Influence of MoSi₂ on oxidation protective ability of TaB₂-SiC coating in oxygen-containing environments within a broad temperature range[J]. *J Adv Ceram*, 2020, 9(6): 703–715.
- [43] ZHU X F, ZHANG Y L, ZHANG J, et al. Microstructure evolution and oxidation mechanism of HfB₂-SiC coating on SiC-coated C/C composites at 1173K and 1773K[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(20): 30807–30816.
- [44] LV J S, ZHANG Y L, LI W, et al. Microstructure evolution of HfB₂-SiC/SiC coating for C/C composites during long-term oxidation at 1700°C[J]. *Corros Sci*, 2022, 206: 110524.
- [45] ZHU X F, ZHANG Y L, QIANG X F, et al. An oxidation protective coating prepared by SiC densifying HfB₂-SiC skeleton for SiC-coated C/C composites at 1473, 1773, and 1973K[J]. *Corros Sci*, 2022, 207: 110559.
- [46] ZHOU C L, QI Y S, CHENG Y H, et al. ZrB₂-SiC-Ta₄HfC₅/Ta₄HfC₅ oxidation-resistant dual-layer coating fabricated by spark plasma sintering for C/C composites[J]. *J Mater Eng Perform*, 2019, 28(1): 512–518.
- [47] JIANG Y, LIU T Y, RU H Q, et al. Ultra-high-temperature ceramic TaB₂-SiC-Si coating by impregnation and *in situ* reaction method to prevent graphite materials from oxidation and ablation[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(5): 6541–6551.
- [48] REN Y, QIAN Y H, XU J J, et al. Oxidation and cracking/spallation resistance of ZrB₂-SiC-TaSi₂-Si coating on siliconized graphite at 1500 °C in air[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(5): 6254–6261.
- [49] REN Y, QIAN Y H, XU J J, et al. Ultra-high temperature oxidation resistance of ZrB₂-20SiC coating with TaSi₂ addition on siliconized graphite[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(12): 15366–15374.
- [50] WANG T Y, LUO R Y. Oxidation protection and mechanism of the HfB₂-SiC-Si/SiC coatings modified by *in situ* strengthening of SiC whiskers for C/C composites[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(11): 12370–12380.
- [51] 孟剑, 董志军, 张程, 等. HfB₂-WB₃-Si/SiC-SiCNW 复合涂层的制备及其抗氧化性能[J]. 中国表面工程, 2017, 30(3): 104–114.
- MENG Jian, DONG Zhijun, ZHANG Cheng, et al. *China Surf Eng*, 2017, 30(3): 104–114.
- [52] ZHANG P, FU Q G, CHENG C Y, et al. Comparing oxidation behaviors at 1773K and 1973K of HfB₂-MoSi₂/SiC-Si coating prepared by a combination method of pack cementation, slurry painting and *in situ* synthesis[J]. *Surf Coat Technol*, 2020, 403: 126418.
- [53] ZHANG S B, FU Q G, DONG Z J, et al. Effect of curvature radius on the oxidation protective ability of HfB₂-SiC-MoSi₂-Si/SiC-Si coating for C/C composites[J]. *Surf Coat Technol*, 2024, 489: 131125.
- [54] ZHANG P, FU Q G, HU D, et al. Oxidation behavior of SiC-HfB₂-Si coating on C/C composites prepared by slurry dipping combined with gaseous Si infiltration[J]. *Surf Coat Technol*, 2020, 385: 125335.
- [55] ZHU X F, OU C Y, LI T, et al. HfSi₂-HfB₂-SiC coating prepared at low temperature to protect SiC-coated C/C composites against oxidation at 1473–1973K[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(8): 13490–13499.
- [56] ZHU X F, ZHANG Y L, SU Y Y, et al. SiC-Si coating with micro-pores to protect carbon/carbon composites against oxidation[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(1): 114–120.
- [57] ZHU X F, ZHANG Y L, ZHANG J, et al. A gradient composite coating to protect SiC-coated C/C composites against oxidation at mid and high temperature for long-life service[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(16): 123–131.
- [58] WANG L, FU Q G, ZHAO F L, et al. Constructing self-healing ZrSi₂-MoSi₂ coating for C/C composites with enhanced oxidation protective ability[J]. *Surf Coat Technol*, 2018, 347: 257–269.
- [59] ASTAPOV A N, ZHESTKOV B E, POGOZHEV Y S, et al. The oxidation resistance of the heterophase ZrSi₂-MoSi₂-ZrB₂ powders-derived coatings[J]. *Corros Sci*, 2021, 189: 109587.
- [60] WANG P P, LI H J, YUAN R M, et al. A CrSi₂-HfB₂-SiC coating providing oxidation and ablation protection over 1973 K for SiC coated C/C composites[J]. *Corros Sci*, 2020, 167: 108536.

- [61] ZHANG B, YI M Z, XIE A L, et al. A novel gradient $\text{CrSi}_2\text{-ZrSi}_2\text{-SiC-Si}$ coating for long-term oxidation protection of C/C composites at 1773K[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(3): 1534–1542.
- [62] QUAN H F, LUO R Y, WANG L Y, et al. RETRACTED: Study on the antioxidation properties and mechanisms of $\text{SiC/Si-ZrB}_2\text{-CrSi}_2\text{/SiC}$ multilayer coating related to strain compatibility and stress distribution via XRD and Raman spectra[J]. Compos Part B Eng, 2022, 228: 109452.
- [63] WANG C C, LI K Z, HE Q C, et al. Oxidation and ablation protection of plasma sprayed $\text{LaB}_6\text{-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ coating for carbon/carbon composites[J]. Corros Sci, 2019, 151: 57–68.
- [64] WANG W Y, HU J B, TANG Y F, et al. Oxidation failure behavior and repair of the damaged $\text{SiC-ZrB}_2\text{/SiC}$ coating of C/C composites[J]. Appl Surf Sci, 2024, 673: 160865.
- [65] HUANG K J, XIA Y H, WANG A H. High temperature oxidation and oxyacetylene ablation properties of $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ ultra-high temperature composite ceramic coatings deposited on C/C composites by laser cladding[J]. Coatings, 2023, 13(1): 173.
- [66] YANG X T, QUAN H F, WANG K. $\text{SiC/Si-ZrSi}_2\text{-ZrB}_2\text{-HfB}_2\text{/SiC}$ coating for oxidation protection of C/C composites prepared by three-step method[J]. J Alloys Compd, 2020, 836: 155532.
- [67] MA H B, ZOU J, ZHU J T, et al. Thermal and electrical transport in $\text{ZrB}_2\text{-SiC-WC}$ ceramics up to 1800°C[J]. Acta Mater, 2017, 129: 159–169.
- [68] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environments[J]. Scr Mater, 2017, 129: 94–99.
- [69] ZENG Y, ZHANG W Z, XIONG X. Anti-oxidation mechanisms of the $\text{SiC/ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ coating on the carbon/carbon composites[J]. Acta Mater Compos Sin, 2010, 27(3): 50–55.
- [70] ZHOU T, XIE Z F. Research progress of preparation of zirconium boride ceramics[J]. Chem Ind Eng Prog, 2013, 32(10): 2434–2439.
- [71] SCHELZ S, BRANLAND N, PLESSIS D, et al. Laser treatment of plasma-sprayed ZrSiO_4 coatings[J]. Surf Coat Technol, 2006, 200(22/23): 6384–6388.
- [72] KAISER A, LOBERT M, TELLE R. Thermal stability of zircon (ZrSiO_4)[J]. J Eur Ceram Soc, 2008, 28(11): 2199–2211.
- [73] YAO X Y, LI H J, ZHANG Y L, et al. A SiC-Si-ZrB_2 multiphase oxidation protective ceramic coating for $\text{SiC-coated carbon/carbon composites}$ [J]. Ceram Int, 2012, 38(3): 2095–2100.
- [74] CHEN M M, LI H J, YAO X Y, et al. High temperature oxidation resistance of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-modified ZrB}_2\text{-SiC}$ coating for $\text{SiC-coated carbon/carbon composites}$ [J]. J Alloys Compd, 2018, 765: 37–45.
- [75] QUAN H F, SUI S Y, WANG L Y, et al. A low-temperature preparation strategy of $\text{SiC/ZrB}_2\text{-CrSi}_2\text{-Si/SiC}$ multilayer oxidation-resistant coating for C/C composites: Process, kinetics and mechanism research[J]. Appl Surf Sci, 2021, 562: 149993.
- [76] 田宪华, 杨晓东, 刘亚, 等. 激光熔覆涂层材料的研究现状[J]. 热加工工艺, 2024, 53(6): 1–5.
TIAN Xianhua, YANG Xiaodong, LIU Ya, et al. Hot Work Technol, 2024, 53(6): 1–5.
- [77] WANG C C, LI K Z, SHI X H, et al. Self-healing YSZ-La-Mo-Si heterogeneous coating fabricated by plasma spraying to protect carbon/carbon composites from oxidation[J]. Compos Part B Eng, 2017, 125: 181–194.
- [78] Wang R Q, Wang N, Zhu S Z, et al. Study on the mechanism of ultra-high temperature ablation of $\text{ZrB}_2\text{-SiC-TaSi}_2$ coatings by low-pressure plasma spraying on the C/C composites[J]. Ceram Int, 2023, 49(7): 11344–11354.
- [79] JI X, CHEN Y X, YAO L, et al. Enhanced oxidation resistance of $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ coating through $\text{MoSi}_2\text{-TaSi}_2$ double-silicide alloying modifying[J]. Corros Sci, 2024, 233: 112070.
- [80] LI Z, ZHENG F, GONG H Q, et al. Study on $\text{ZrSiO}_4\text{-aluminosilicate glass}$ coating with high infrared emissivity and anti-oxidation properties[J]. Compos Commun, 2017, 4: 16–19.
- [81] ZHEN Q, LI Z, HU P F, et al. A glass-ceramic coating with self-healing capability and high infrared emissivity for carbon/carbon composites[J]. Corros Sci, 2018, 141: 81–87.
- [82] XIE C, SONG S L, HE G Z, et al. The toughening design of multi-layer antioxidation coating on C/C matrix via SiC-SiC_w transition layer grown *in situ*[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(1): 43–51.
- [83] GAO Y F, ZENG F H, WANG Z W, et al. Enhanced oxidation resistance and failure mechanism of carbon/carbon composites with $\text{ZrO}_2\text{/ZrSiO}_4\text{-glass}$ composite coating[J]. Appl Surf Sci, 2022, 601: 154208.
- [84] DU W H, ZENG F H, GAO Y F, et al. Oxidation mechanism of $\text{HfC-TaC-B}_4\text{C-SiC/ZrSiO}_4\text{-glass}$ coating with largely enhanced oxidation inhibition for C/C composites[J]. Surf Interfaces, 2024, 53: 105100.
- [85] MA H C, MIAO Q, LIANG W P, et al. High temperature oxidation resistance of Y_2O_3 modified $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ coating for carbon/carbon composites[J]. Ceram Int, 2021, 47(5): 6728–6735.
- [86] ZHOU L, FU Q G, HU D, et al. A dense $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Si/SiC-Si}$ coating to protect carbon/carbon composites against oxidation at 1773 K and 1973 K[J]. Corros Sci, 2021, 183: 109331.
- [87] WANG Z W, ZENG F H, LI Y, et al. Self-healing effect and oxidation resistance of $\text{ZrSiO}_4\text{-glass}$ coating for C/C composites at 1173 K–1573 K[J]. J Alloys Compd, 2019, 792: 496–504.
- [88] LIN H, LIANG W P, MIAO Q, et al. Investigation of the microstructure and oxidation behavior of monolayer and bilayer $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Y}_2\text{O}_3\text{/SiC}$ coatings on C/C composites[J]. Surf Coat Technol, 2024, 487: 131007.

Research Progress on High-Temperature Ceramic Protective Coatings on C/C Composite Materials

WANG Luyan¹, LIU Rongjun², WANG Yanfei², LI Duan², MIAO Huaming²

(1.School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China; 2.Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Extended Abstract

C/C composite materials have several advantages, *i.e.*, low density, high thermal conductivity, low thermal expansion coefficient,

and resistance to ablation, which can be used in various fields such as aerospace and nuclear chemical engineering. However, the susceptibility of C/C composite materials to oxidation in high-temperature environments is a primary concern for their further application. One effective solution is the fabrication of high-temperature oxidation-resistant ceramic coatings on the surface of C/C composite materials. The existing high-temperature oxidation-resistant ceramic coatings for C/C composites are gradually transitioned from single-layer to multi-layer. Typically, these composite coatings consist of three components, *i.e.*, a mitigating layer, an intermediate layer and a sealing layer. The mitigating layer serves to alleviate the thermal expansion coefficient mismatch between the substrate and the coating, while an oxygen-blocking layer characterized by a low oxygen diffusion rate prevents external oxygen from penetrating the substrate. The sealing layer with low porosity, high-temperature fluidity, and self-healing properties protects against environmental medium erosion.

This review categorizes the existing high-temperature oxidation-resistant coatings of C/C composites based on different oxidation resistance mechanisms of ceramic coatings, *i.e.*, ceramic coatings based on self-healing glass phase protection mechanisms, ceramic coatings based on enhanced glass phase protection mechanisms, and antioxidant coatings based on composite glass phases. The ceramic coatings based on enhanced glass phase protection mechanisms are further divided into ion-enhanced glass phases, microporous-inclusion structure enhanced glass phases, and particle-enhanced glass phases. In the self-healing glass phase protection mechanism coatings, SiO_2 and B_2O_3 are the most common glass phases. However, single-layer SiO_2 or B_2O_3 coatings are restricted in their application at $> 1000\text{ }^\circ\text{C}$ due to the volatilization of the generated B_2O_3 glass phase. It is thus necessary to incorporate both silicides and borides into the coating to facilitate the formation of a silicon-boron glass phase from their high-temperature oxidation products (*i.e.*, SiO_2 and B_2O_3), thereby enhancing the oxidation resistance at $> 1000\text{ }^\circ\text{C}$. In addition, SiOC glass phases can also improve oxidation resistance at $> 1000\text{ }^\circ\text{C}$.

In ion-enhanced glass phases, Ta and Hf ions exhibit significant reinforcement effects on the glass phase. Specifically, Ta ions due to its intense ionic complexation form a coral-like oxide framework with Hf ions, acting as a supporting scaffold in the Ta-Hf-Si-O glass phase. This enhances the viscosity and strength of the glass layer and the oxygen barrier capability of the coating. Hf cations diffuse into the SiO_2 lattice, creating more stable chemical bonds that increase the thermal stability of SiO_2 glass, allowing the glass phase to continue protecting the substrate from oxidation in a wider temperature range for an extended period. In microporous-inclusion structure enhanced glass phases, the microporous structure can inhibit crack propagation, while the inclusion structure can suppress the tendency for coating cracking, thereby also enhancing oxidation resistance. A research indicates that SiC-Si coatings with microporous structures can protect C/C composites from oxidation at $1500\text{ }^\circ\text{C}$ for 846 h, with a mass loss of only 0.16%. In particle-enhanced glass phases, the SiO_2 glass phase generated upon oxidation of the coating becomes stable due to the incorporation of Zr compound particles as reinforcing phases, reducing the formation of cracks in the glass phase. This results in superior high-temperature oxidation resistance. For instance, La_2O_3 -modified ZrB_2 -SiC coatings yield a Zr compound particle distribution in La-Si-O glass that forms a dense oxidation film, demonstrating the oxidation resistance at $1500\text{ }^\circ\text{C}$ for 550 h and at $1600\text{ }^\circ\text{C}$ for 107 h, while enduring 50 thermal cycles from $1500\text{ }^\circ\text{C}$ to room temperature with a mass gain of 0.35%. Researchers develop the coatings that can resist oxidation at $1700\text{ }^\circ\text{C}$ for 415 h based on the aforementioned antioxidant mechanism.

In coatings based on composite glass phases, silicate and aluminate composite glass phases synergistically utilize the advantages of different glass phases. In addition to exhibiting self-healing functions, they also possess a superior oxidation resistance, remaining stable under high-temperature and oxidative conditions. Moreover, elements such as Zr, Y, and Al can capture oxygen molecules, forming a stable oxide layer that further protects the C/C substrate from oxidation damage. In addition, this review also represents the specific preparation processes and oxidation resistance effects for coatings based on oxide-generated glass phase protection mechanisms, enhanced glass phase protection mechanisms, and silicate glass phase coatings.

Summary and Prospects This review offers a prospective outlook on the development of oxidation-resistant coatings for C/C composites. Firstly, novel reinforcing phases, such as one-dimensional and two-dimensional materials, can be doped to design and optimize the synthesis of ultra-high-temperature oxidation-resistant ceramic materials *via* efficient artificial intelligence approaches. This involves more complex combinations of the existing oxidation-resistant coatings or mechanisms to actively explore new systems of oxidation-resistant coatings for C/C composites capable of withstanding at $> 1700\text{ }^\circ\text{C}$. Secondly, constructing a complete and reliable performance database for the existing C/C composite oxidation-resistant coatings can elucidate the related protective mechanisms, establish reasonable evaluation mechanisms, and explore key control methods, thereby providing design parameters and theoretical support for practical applications. Finally, a research should focus on the adaptability of oxidation-resistant coatings on C/C composite components of various sizes and configurations, optimizing preparation processes, revealing critical control factors, forming stable process control pathways, and developing relevant process standards.

Keywords carbon/carbon composites; antioxidant; surface coating; antioxidation mechanism