doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20161130001

## 纳米和微米ZrB<sub>2</sub>-SiC粉末对涂层高温抗氧化性能的影响

李文生,张一,冯力,安国升,王 磊,王裕熙 (兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室,兰州 730050)

**摘 要:**选用纳米团聚粉末和常规微米商用ZrB<sub>2</sub>-SiC粉末,利用超音速等离子喷涂在310S耐热不锈钢基体上制备高温 抗氧化ZrB<sub>2</sub>-SiC复合涂层。采用XRD、SEM、EDS分析涂层组织结构;拉伸法测定涂层结合强度;静态高温氧化法表征 涂层抗高温氧化性能。优化了喷涂距离,研究纳米和微米ZrB<sub>2</sub>-SiC粉末对涂层形貌、组织结构及性能的影响。结果表 明:纳米团聚粉末(n-ZS)涂层表面孔隙和微裂纹较微米商用粉末(m-ZS)涂层大幅减少,涂层更为致密;n-ZS涂层结合 强度达到44.6 MPa,较m-ZS涂层提升了约67%;经过1 100 ℃、50 h的高温氧化试验,n-ZS涂层增重明显低于m-ZS涂 层,氧化倾向低,具有更好的高温抗氧化能力。

关键词:超音速等离子喷涂;粉末粒径;喷涂距离;结合强度;高温抗氧化性能 中图分类号:TG174.442 文献标志码:A 文章编号:1007-9289(2017)02-0119-09

# Effects of Nano and Micro Powder on High-temperature Oxidation Resistance of ZrB<sub>2</sub>-SiC Coatings

LI Wen-sheng, ZHANG Yi, FENG Li, AN Guo-sheng, WANG Lei, WANG Yu-xi

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

**Abstract:** High temperature oxidation-resistant  $ZrB_2$ -SiC coating was prepared on the 310S heat-resistant stainless steel substrate by supersonic plasma spraying using nano-agglomerated powder and conventional micronized commercial  $ZrB_2$ -SiC powder. XRD, SEM and EDS were used to analyze the structure of the coating. The bonding strength of coatings were determinated by tensile method. High temperature oxidation resistance of coatings were tested by static high temperature oxidation test. The spraying distance was optimized and the effect of nano and micro  $ZrB_2$ -SiC powder on the coating structure, morphology, mechanical and physical properties were investigated. The results show that surface pores and microcracks of the coating prepared by the nano-agglomerated powder(n-ZS) are much less than that of the micronized commercial powder(m-ZS), and the n-ZS coating is denser. The bonding strength of the n-ZS coating is about 44.6 MPa, which increases by about 67% compared with the m-ZS coating. After high-temperature oxidation test at 1 100 °C for 50 hours, the mass gain of n-ZS coating is much lower than that of the m-ZS coating, which has low oxidation tendency and better oxidation resistance at high temperatures.

**Keywords:** supersonic plasma spraying; powder particle size; spraying distance; bonding strength; oxidation resistance at high temperature

收稿日期: 2016-11-30; 修回日期: 2017-03-09

网络出版日期: 2017-03-20 09:21; 网络出版地址: http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170320.0921.002.html

通讯作者:李文生(1973—),男(汉),教授,博士;研究方向:耐磨蚀材料及多功能金属陶瓷涂层; E-mail: 375347189@qq.com

基金项目:国家国际科技合作项目(2015DFR51090);国家自然科学基金(51674130);甘肃省自然科学基金(1508RJZA006)

Fund: Supported by International Science and Technology Cooperation Program of China (2015DFR51090), National Natural Science Foundation of China (51674130) and Natural Science Foundation of Gansu Province (1508RJZA006)

引文格式: 李文生, 张一, 冯力, 等. 纳米和徽米ZrB<sub>2</sub>-SiC粉末对涂层高温抗氧化性能的影响[J]. 中国表面工程, 2017, 30(2): 119-127.
 LI W S, ZHANG Y, FENG L et al. Effects of nano and micro powder on high-temperature oxidation resistance of ZrB<sub>2</sub>-SiC coatings[J].
 China Surface Engineering, 2017, 30(2): 119-127.

#### 0 引 言

随着国家工业水平的快速提高和航空航天技 术的发展,对材料的耐高温性能提出了更高的要 求,迫切需要开发高温防护性能更好的防护材 料。硼化物具有熔点高、硬度高、耐磨性好及良好 的耐热抗氧化能力,在982~1371℃范围内氧化速 率很低等典型的陶瓷特征。其中, ZrB2更是具有 优良的高温物理化学稳定性<sup>[1-2]</sup>。SiC的高熔点、高 强度、良好的抗氧化性能、耐腐蚀及良好的化学稳 定性等特点,使其在高温涂层中广泛被作为添加 剂使用。在超高温富氧氛围下,ZrB2与SiC复合可 以在表面形成流体SiO<sub>2</sub>,能够对氧气向基底材料 扩散起到一定程度的阻碍作用,具有良好的抗氧 化性能,加入质量分数20%~30%SiC至硼化锆中, 既能够提高其耐高温抗氧化性能,又可以不破坏 ZrB<sub>2</sub>陶瓷原有的高温稳定性<sup>[3-5]</sup>。目前该涂层主要 应用于高超音速飞行器机身和机翼元件,火箭喷 管等高温热端部件[6-8]。Wang Peng等[9]在SiC表面 利用包埋法制备了ZrB<sub>2</sub>-SiC涂层,研究了涂层的 抗氧化、耐热震性能。Zhang YuLei等<sup>110</sup>利用超音 速大气等离子喷涂在SiC涂覆的C/C复合材料上制 备了ZrB<sub>2</sub>-SiC涂层,研究了预氧化对ZrB<sub>2</sub>-SiC涂层 的微观结构和抗烧蚀性能的影响。曾毅等[11]采用 包埋法和刷涂法在C/C复合材料基体上制备了

SiC/ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>涂层,研究了涂层组织结构、抗氧 化性能和抗氧化机制。目前国内外ZrB<sub>2</sub>-SiC涂层 主要应用在C/C复合材料或石墨材料上,但ZrB<sub>2</sub>-SiC涂层在诸如冶炼顶吹炉氧枪等长期在高温富氧 富硫的恶劣工况条件下使用的金属高温材料及耐 热不锈钢制品上的防护研究依然不足。因此文中 利用超音速等离子喷涂在310S耐热不锈钢上分别 制备纳米团聚ZrB<sub>2</sub>-SiC涂层与常规微米ZrB<sub>2</sub>-SiC涂 层,对涂层的组织结构、力学性能进行检测,并对 涂层在1100℃富氧工况下的高温抗氧化能力进行 对比分析。

### 1 材料与方法

#### 1.1 试验材料

喷涂粉末为上海巷田纳米材料有限公司ZrB<sub>2</sub>-25%SiC(质量分数)纳米粉末,粉末粒径为80~ 90 nm,为便于喷涂团聚为40~90 μm的球形颗粒 (简称纳米团聚粉末,以n-ZS代表),见图1(a)。常 规微米粉末为上海巷田纳米材料有限公司ZrB<sub>2</sub>-25%SiC粉末,形状不规则,尺寸分布在40~90 μm 之间,可直接用于喷涂(简称微米粉末,以m-ZS代 表),见图1(b)。粘结层采用锦州市金江喷涂材料有 限公司NiCrAlY粉末,粒径为40~60 μm,见图1(c)。 喷涂基体材料选用310S不锈钢。



(a) Nano-agglomerated powder

(b) Micro powder

(c) NiCrAlY powder

图 1 纳米团聚粉末、微米粉末和NiCrAIY粉末的SEM形貌 Fig.1 Morphologies of nano-agglomerated powder, micro powder and NiCrAIY powder

#### 1.2 涂层及试样制备

喷涂距离测定装置及方法如图2所示,喷枪置 于水平轨道,枪口方向与轨道呈45°,样品垂直枪 口且与轨道呈45°,喷枪走速为0.02 m/s。首先在 310S基体上进行距离为50~250 mm的喷涂测试, 观察涂层宏观形貌,得出3个不同较优喷涂距离。 而后以该距离在盛有清水的桶中喷涂,桶壁上沿 覆有盖板,防止清水溅射,粉末通过盖板中部的 缝隙(约8 mm)喷入桶中,将桶内粉末滤出干燥后 观察粉末在不同距离下的喷涂凝固形貌;最后以 该距离喷涂方块试样,观察涂层宏观、微观形貌, 优化喷涂距离。采用测得的最优喷涂距离制备 m-ZS、n-ZS涂层试样并进行后续试验。

喷涂设备为上海大豪瑞法喷涂机械有限公司 DH-2080型超音速等离子喷涂系统,喷涂工艺参 数见表1。对基体试样表面进行打磨、超声清洗、 喷砂等预处理后,先喷涂厚度为100~150 μm的 NiCrAlY粘结层,再分别喷涂m-ZS、n-ZS陶瓷层, 厚度为200~300 μm。



图 2 喷涂距离测试示意图

Fig.2 Schematic diagram of spray distance test

	表 1	等离子喷涂工艺参数
--	-----	-----------

Table 1Parameters of plasma spray process

Parameters	NiCrAlY	ZrB <sub>2</sub> -SiC
Argon flow rate / (L·min <sup>-1</sup> )	133	113
Hydrogen flow rate / (L·min <sup>-1</sup> )	6	10
Voltage / V	140	148
Current / A	390	408
Feeding rate / (g·min <sup>-1</sup> )	100	100
Thickness / mm	100-150	200-300

#### 1.3 粉末、涂层微观形貌及性能测试

涂层的结合强度试验采用粘胶对偶试样拉伸 法(见图3),使用环氧树脂与聚酰胺树脂1:1混合 作为胶黏剂,基体加工为Φ40×40 mm圆棒试样, 对端面进行喷砂等预处理后制备m-ZS、n-ZS涂 层。拉伸试验使用日本岛津公司AG-10TA材料试 验机,拉伸速率为2 mm/min,拉力为20 000 N。 测试3个试样后计算涂层平均结合强度。

采取静态高温氧化的方法对n-ZS、m-ZS涂层 进行高温抗氧化性能测定。310S基体制备为 10 mm×10 mm×12 mm方块试样,在基体上表面制 备涂层,由于基体侧、底面高温氧化过程工况条件 相同,因此高温氧化过程仅考虑涂层单面增重。 将基体与已制备涂层的试样用无水乙醇超声清洗 后,用精度为10<sup>-4</sup>g的分析天平称取重量,放入管 式炉,升温至1 100 ℃开始计时,保温5 h后关闭



图 3 拉伸试验示意图 Fig.3 Schematic diagram of stretching test

电源停止加热,取出试样称重。循环10次,氧化 时长共50h。根据测试结果,绘制单位面积质量 随时间变化的高温氧化动力学曲线(所有结果均为 3个试样的平均值)。

采用Quanta FEG 450场发射扫描电镜观察涂 层和粉末形貌,并对组织成分及元素含量进行分 析;用D/MAX2400型X射线衍射仪对涂层表面进 行物相分析。

### 2 结果与分析

#### 2.1 喷涂距离对涂层厚度及表面形貌的影响

图4为不同喷涂距离下m-ZS和n-ZS涂层厚度 及表面宏观形貌的测试结果。从图4(a)~(d)可看出 涂层厚度随喷涂距离的增大而变薄,距离较近时 涂层过厚且堆积不平整;距离较远时厚度太薄, 表面浮粉过多。m-ZS、n-ZS涂层分别在60~130 mm 和65~140 mm距离范围内喷涂得到的涂层平整均 匀且厚度适中,呈现较佳喷涂沉积态。在选定范 围内,取3组沉积较优,呈现不同沉积特性的涂层 进行分析。所选涂层及对应喷涂距离见表2。

从图4(e)的试样块宏观形貌可看到,m-ZS-2试 样涂层完整,m-ZS-1、m-ZS-3试样涂层出现断裂、 剥落现象;由图4(f)可看到,n-ZS-1、n-ZS-2涂层 表面完整,n-ZS-3试样块涂层出现断裂、剥落。

由不同喷涂距离的涂层微观形貌(图5(a)(d))可 看出,m-ZS-1、n-ZS-1试样涂层堆积较厚但结构疏 松,未熔颗粒较多,表面孔隙、裂纹较多较大; m-ZS-2、n-ZS-2试样涂层较为平整,有部分未熔颗 粒,存在少量孔隙及微裂纹(图5(b)(e));m-ZS-3、 n-ZS-3涂层表面颗粒堆积松散,未形成片状结构 (图5(c)(f))。







(f) Macrograph of n-ZS samples



Table 2	Spraying distance of preferential coating		
Sample	Distance / mm		
m-ZS-1	60		
m-ZS-2	100		
m-ZS-3	130		
n-ZS-1	65		
n-ZS-2	100		
n-ZS-3	140		

表 2 择优涂层的喷涂距离

图6为两种粉末在不同喷涂距离下落入水桶的 凝固形貌。图6(a)(d)分别为m-ZS-1、n-ZS-1(距离分 别为60 mm、65 mm)凝固形貌,可看出在该距离 下,因为喷涂距离过小,粉末仅表面融化,内部 仍保持原有结构,同时颗粒撞击基体时未达到最 高速度,导致涂层结构疏松,孔隙较大;如图 6(b)、(e)所示, m-ZS-2、n-ZS-2(距离均为100 mm) 粉末烧结完全,熔融情况良好,熔融粉末在撞击 基体时获得最高动能,形成良好咬合,粉末相互 堆积呈层状结构,在该距离下得到较为均匀致密

的涂层; 如图6(c)、(f)所示, m-ZS-3、n-ZS-3(距离 分别为130 mm、140 mm)粉末粒子熔融、烧结情况 良好, 但喷涂距离过长, 熔融粒子到达基体时已 开始减速[12],导致粉末撞击基体后变形不充分, 不能与基体形成咬合,造成涂层厚度小,结合力差<sup>[3]</sup>。 因此可确定最优喷涂距离为100 mm,对应试样为 m-ZS-2和n-ZS-2。以下试验均以该距离喷涂制备 试样,进行涂层力学和物理性能测试与分析。

#### 涂层组织形貌与相组成 2.2

图7分别为m-ZS-2和n-ZS-2涂层不同放大倍率 表面形貌。由涂层低倍形貌可看出n-ZS-2涂层表 面孔隙、裂纹明显少于m-ZS-2涂层,致密性表现 良好;对比两种涂层高倍形貌,发现两种涂层均 呈片层状结构,但m-ZS-2涂层中未熔ZrB,颗粒较 多,有较大孔隙。等离子喷涂涂层的形成过程可 以分为:颗粒熔融、撞击粘结层表面、扁平变形、 冷却凝固等阶段[14]。由于n-ZS团聚粉末呈规则球 形,流动性好,沉积至粘结层后形成铺展效果更

佳,其内部纳米结构形成涂层后,仍以细小纳米 粒子的形式存在,当涂层内部受到熔滴骤冷而累 积的残余应力作用时,可分散在更多的晶粒内进行,使得残余应力分散并减小。m-ZS粉末颗粒较



(d) n-ZS-1

(e) n-ZS-2 图 5 不同喷涂距离下涂层的微观形貌 (f) n-ZS-3





(a) m-ZS-1

(b) m-ZS-2

(c) m-ZS-3



(d) n-ZS-1

(f) n-ZS-3

图 6 不同喷涂距离下粉末喷涂后的微观形貌 Fig.6 Morphologies of powders after spraying with different spraying distance



(a) m-ZS-2, low magnification

(b) m-ZS-2, high magnification



(c) n-ZS-2, low magnification





大且形状不规则,造成涂层中存在未熔或半熔颗 粒,未完全熔融颗粒的堆叠以及部分颗粒的反弹 散失,导致涂层内部应力不均而产生孔隙、微裂纹 的出现。结合涂层XRD衍射图谱(如图8所示)分析 可知,涂层主要由ZrB<sub>2</sub>、SiC和ZrO<sub>2</sub>组成。n-ZS-2 涂层中ZrB<sub>2</sub>、SiC相保留较多,氧化产物及四方相 氧化锆(t-ZrO<sub>2</sub>)少于m-ZS-2涂层。在高温下t-





ZrO<sub>2</sub>向单斜相氧化锆(m-ZrO<sub>2</sub>)发生转变,伴随发 生7%的体积变化而产生体积应力导致涂层开裂<sup>[15]</sup>; 同时,m-ZS-2涂层中存在更多SiO<sub>2</sub>和B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等氧化 物,氧化程度表现更为剧烈。

#### 2.3 涂层结合强度

表3为m-ZS-2和n-ZS-2涂层的结合强度试验结 果。n-ZS-2涂层的结合强度明显高于m-ZS-2涂 层,结合强度较m-ZS-2涂层提升了约67%。

相对于m-ZS粉末,n-ZS团聚粉末喷涂后破碎 为纳米粒子,其比表面积、表面能较微米粒子更 大。沉积至粘结层后,与粘结层的接触面积增 大,颗粒之间的结合更为紧密<sup>[16]</sup>;此外,纳米粒 子有较高的润湿性和极大的表面活性,细小的熔

#### 表 3 m-ZS-2和n-ZS-2涂层的结合强度

Table 3Bonding strength of m-ZS-2 and n-ZS-2 coatings

		-	-	(MPa)
Coating	No. 1	No. 2	No. 3	Average
n-ZS-2	49.7	38.9	45.2	44.6
m-ZS-2	33.5	25.5	21.1	26.7

融纳米颗粒对凹凸不平的粘结层表面起到填充作 用,能够更好地实现咬合,使得陶瓷层与粘结层 之间的结合力更强。涂层的结合强度不仅受微观 结构的影响,涂层的内应力对其也有较大影响。 喷涂过程中,熔融的粉末颗粒沉积到基体冷却时 内部会产生热应力,随涂层厚度增加,热应力也 不断积累,涂层内部需要产生裂纹以释放能量, 导致涂层结合强度下降<sup>[17]</sup>。在涂层内部的残余应 力作用下,纳米晶粒可以发生一定程度的转动或 滑动,具有释放应力的作用,使n-ZS-2涂层内部 残余应力明显降低,提高了涂层结合强度。

#### 2.4 高温氧化试验

图9为高温氧化试验后氧化增重曲线。从图中 可看出,制备m-ZS-2和n-ZS-2涂层的试样氧化增 重均明显低于基体,说明ZrB<sub>2</sub>-SiC涂层对310S基 体起到良好的高温抗氧化保护作用且n-ZS-2涂层 氧化增重低于m-ZS-2涂层。

ZrB2-SiC在高温氧化过程中发生如下反应[18-20]:

 $2ZrB_{2}(s) + 5O_{2}(g) = 2ZrO_{2}(s) + 2B_{2}O_{3}(g)$ (1)

$$SiC(s) + 2O_2(g) = SiO_2(s) + CO_2(g)$$
 (2)

 $2SiC(s) + 3O_2(g) = 2SiO_2(s) + 2CO(g)$  (3)

 $SiC(s) + 3O_2(g) = SiO(g) + CO(g)$  (4)

 $SiO_2(s) + ZrO_2(s) = ZrSiO_4(s)$  (5)

根据上述反应,高温氧化过程中 $ZrB_2$ 转变为 ZrO<sub>2</sub>,SiC转变为SiO<sub>2</sub>;ZrB<sub>2</sub>的摩尔体积为 18.54 cm<sup>3</sup>/mol,ZrO<sub>2</sub>的摩尔体积为20.92 cm<sup>3</sup>/mol; SiO<sub>2</sub>较SiC也有更大的摩尔体积<sup>[21]</sup>,因此高温氧化 过程中涂层整体体现为氧化增重。





Fig.9 Mass gain curves of high temperature oxidation test

图10为高温氧化试验后m-ZS-2和n-ZS-2涂层 表面形貌,可看出m-ZS-2涂层表面存在大量裂纹 伴有大量氧化物生成; n-ZS-2涂层表面呈片层 状,氧化物生成较少,裂纹增多增大。n-ZS-2更 加致密的表面阻挡了更多氧气的进入,涂层内部 发生较轻微的氧化。结合图10(b)与高温氧化试验 后涂层XRD图谱(如图11所示)分析,高温氧化时n-ZS-2涂层主要反应为ZrB<sub>2</sub>转变为ZrO<sub>2</sub>,摩尔体积 增大导致涂层内部应力失衡,产生裂纹; m-ZS-2 涂层由于存在较多孔隙及裂纹,使得氧气更易进 入涂层内部,涂层整体与氧气的接触面增大,从 而在高温氧化后产生了更多氧化物。



(a) m-ZS-2



(b) n-ZS-2

图 10 高温氧化50 h后涂层表面微观形貌

Fig.10 Surface morphologies of coatings after high temperature oxidation for 50 h

由图11可知,高温氧化后氧化物成分以ZrO<sub>2</sub> 为主,n-ZS-2涂层中仍存在较多ZrB<sub>2</sub>相;m-ZS-2 涂层经高温氧化后,出现了较多的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>和 ZrSiO<sub>4</sub>相,而ZrB<sub>2</sub>衍射峰几乎消失。同时涂层中 存在部分B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>及ZrSiO<sub>4</sub>;B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>可在高 温下反应生成黏度小、密度小、流动性好、易于浮 出涂层表面的ZrSiO<sub>4</sub>,从而在涂层表面形成连续





氧化膜,使涂层得到氧化保护的同时对已生成的 气孔起到填充作用<sup>[22]</sup>,提升了涂层的致密性;此 外,O<sub>2</sub>在ZrSiO<sub>4</sub>中的扩散系数极小<sup>[23]</sup>,可进一步 提升涂层的高温抗氧化性能。同时,m-ZS-2涂层 单位面积增重量较n-ZS-2涂层更高,进一步说明 m-ZS-2涂层中氧化物含量更高。说明在相同时 间、相同温度的富氧氛围下,n-ZS-2涂层氧化倾向 更低,具有更好的高温抗氧化能力。

#### 3 结 论

(1) 在所选参数范围内,当ZrB<sub>2</sub>-SiC粉末粒径 分布在40~90 μm时,等离子喷涂最佳喷涂距离为 100 mm。

(2)相对于微米涂层,纳米团聚粉末涂层表面 孔隙、裂纹均明显较少,涂层整体更为致密;结合 强度达到44.6 MPa,较微米涂层提升了约67%。

(3) 高温氧化后,纳米团聚粉末涂层增重明显 低于微米涂层,氧化倾向更低,对于不锈钢等金 属制品具有更好的高温抗氧化保护能力。

#### 参考文献

 [1] 邓世均. 高性能陶瓷涂层[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 177-178.
 DENG S J. High performance ceramic coatings[M]. Beijing:

Chemical Industry Press, 2014: 177-178 (in Chinese).

- [2] 孙泽玉, 贾军, 耿冉, 等. 纳米硼化锆(ZrB<sub>2</sub>)陶瓷纤维的制备[J]. 复合材料学报, 2013, 30(S1): 1-6.
  SUN Z Y, JIA J, GENG R, et al. The preparation of nanometer zirconium boride(ZrB<sub>2</sub>) ceramic fibers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(S1):1-6 (in Chinese).
- [3] WILLIAM G F. Thermodynamic analysis of ZrB<sub>2</sub>-SiC oxid-

ation: formation of a SiC-depleted region[J]. Journal of American Ceramic Society, 2007, 90(1): 143-148.

- [4] OPILA E, LEVINE S, LORINCZ J. Oxidation of ZrB<sub>2</sub>-and HfB<sub>2</sub>-based ultra-high temperature ceramics: effect of Ta additions[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(19): 5969-5977.
- [5] 杨国威, 胡海峰, 张长瑞, 等. 先驱体转化法制备2D C/C-ZrB<sub>2</sub>复合材料及其性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(S1): 50-53.

YANG G W, HU H F, ZHANG C R, et al. Preparation and property investigation of 2D C/C-ZrB<sub>2</sub> composites via precursor infiltration and pyrolysis process[J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2009, 28(S1): 50-53 (in Chinese).

- ZOU B L, HUI Y, HUANG W Z, et al. Oxidation protection of carbon/carbon composites with a plasma-sprayed ZrB<sub>2</sub>-SiC-Si/Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>/LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> coating during thermal cycling[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015(35): 2017-2025.
- [7] WANG P, HAN W B, ZHANG X H, et al. (ZrB<sub>2</sub>-SiC)/SiC oxidation protective coatings for graphite materials[J]. Ceramics International, 2015(41): 6941-6949.
- [8] 王佳文, 刘敏, 邓春明, 等. 等离子喷涂制备ZrB<sub>2</sub>-SiC涂层 及其抗氧-丙烷焰流烧蚀性能[J]. 中国表面工程, 2016, 29(4): 103-110.
  WANG J W, LIU M, DENG M C, et al. Ablation-resistance of ZrB<sub>2</sub>-SiC coating under oxygen-propane torch flame prepared by atmospheric plasma spraying[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(4): 103-110 (in Chinese).
- [9] WANG P, HAN W B, JIN X X, et al. Oxidation resistant zirconium diboride-silicon carbide coatings for silicon carbide coated graphite materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014(629): 124-130.
- [10] ZHANG Y L, HU Z X, YANG B X, et al. Effect of pre-oxidation on the ablation resistance of ZrB<sub>2</sub>-SiC coating for SiCcoated carbon/carbon composites[J]. Ceramics International, 2014(41): 2582-2589.
- [11] 曾毅, 张武装, 熊翔. C/C复合材料SiC/ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>复合涂 层的抗氧化机制[J]. 复合材料学报, 2010, 27(3): 50-55. ZENG Y, ZHANG W Z, XIONG X. Anti-oxidation mechanisms of the SiC/ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> coating on the carbon/carbon composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(3): 50-55 (in Chinese).
- [12] 黄青, 王卫泽, 万雷, 等. 喷涂工艺参数对硅灰石涂层结构 的影响[J]. 焊接学报, 2010, 31(3): 45-48.
  HUANG Q, WANG W Z, WAN L, et al. Effect of spraying parameters on the structure of wollastonite coating[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2010, 31(3): 45-48 (in Chinese).

- [13] HUANG C, ZHANG Y Z, RUI V, et al. Dry sliding wear behavior of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coatings on Ti-6Al-4V[J]. Materials & Design, 2012, 41: 338-343.
- [14] 王卫泽, 李长久. 热喷涂涂层的结构及其表征[J]. 材料保护, 2006, 39(11): 43-47.
   WANG W Z, LI C J. Structure and characterization of

thermal sprayed coatings[J]. Materials Protection, 2006, 39(11): 43-47 (in Chinese).

[15] 曹贺坤. ZrO<sub>2</sub>陶瓷成型工艺和复合陶瓷的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2009.

CAO H K. Investigation of ZrO<sub>2</sub> ceramic forming process and composite ceramics[D]. Hefei: Hefei Polytechnic University, 2009 (in Chinese).

- [16] 王文雪. 基于共沉淀法制备CeO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>稳定ZrO<sub>2</sub>热障涂层 及热性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2015.
   WANG W X. Study on preparation and thermal properties of ZrO<sub>2</sub> thermal barrier coatings stabilized by nano CeO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based on coprecipitation method[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2015 (in Chinese).
- [17] 吕艳红, 吴子健, 唐建新, 等. 纳米YSZ热障涂层隔热行为研究[J]. 中国表面工程, 2006, 19(1): 24-27.
  LUYH, WUZJ, TANJX, et al. Study on the heat insulting behavior of nanostructure YSZ thermal barrier coatings[J]. China Surface Engineering, 2006, 19(1): 24-27

(in Chinese).

- [18] YAO X Y, LI H J, ZHANG Y L, et al. A SiC-Si-ZrB<sub>2</sub> multiphase oxidation protective ceramic coating for SiC-coated carbon/carbon composites[J]. Ceramics International, 2012, 38(3): 2095-2100.
- [19] GUO W M, ZHOU X J, ZHANG G J, et al. Effect of Si and Zr additions on oxidation resistance of hot-pressed ZrB<sub>2</sub>-SiC composites with polycarbosilane as a precursor at 1500 °C
   [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 471(1): 153-156.
- [20] KANG H K, KANG S B. Thermal decomposition of silicon carbide in a plasma-sprayed Cu/SiC composite deposit[J]. Materials Science & Engineering A, 2006, 428(1/2): 336-345.
- [21] ZHOU H J, ZHANG X Y, GAO L. Ablation properties of ZrB<sub>2</sub>-SiC ultra-high temperature ceramic coatings[J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(3): 256-260.
- [22] XIAO L R, RAO B, CAI Z Y, et al. Anti-oxidation property of MoSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub> coating on molybdenum alloy[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2015, 38(6): 27-30.
- [23] HAN J C, HU P, ZHANG X H, et al. Oxidation behavior of zirconium diboride-silicon carbide at 1 800 °C[J]. Scripta Materialia, 2007, 59(9): 825-828.

(责任编辑:王文宇)