

热防护系统用碳化物超高温陶瓷抗烧蚀涂层研究进展

周帆, 田志林, 李斌

(中山大学深圳校区 材料学院, 深圳 518107)

摘要: 碳化物超高温陶瓷具有高熔点(>3000 °C)、高硬度、低热导率、优异的耐高温性和良好的化学稳定性等优点, 是高超声速飞行器热防护系统的理想涂层材料。本文概述了碳化物超高温陶瓷(TiC、ZrC、HfC、NbC、TaC)的结构与性质, 总结了化学气相沉积法、等离子喷涂法和固相反应法制备碳化物超高温陶瓷涂层的研究进展, 分析了涂层微观结构、组分、结构设计以及热流密度对烧蚀行为的影响。研究表明, 添加第二相形成多元复合涂层和采用多层结构设计, 可以有效提升碳化物超高温陶瓷涂层的抗烧蚀性能。添加第二相形成复杂氧化物, 可使烧蚀后的氧化层适度烧结, 从而获得良好的结构完整性和阻氧性能。采用梯度分层和多层功能结构设计, 有效缓解了涂层热应力, 抑制了裂纹扩展, 并促进了不同层间的协同增强作用。最后, 结合研究现状, 对碳化物超高温陶瓷抗烧蚀涂层发展面临的挑战与机遇进行了展望。

关键词: 高超声速飞行器; 热防护系统; 热结构; 碳化物超高温陶瓷; 抗烧蚀涂层; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)01-0001-16

Research Progress on Carbide Ultra-high Temperature Ceramic Anti-ablation Coatings for Thermal Protection System

ZHOU Fan, TIAN Zhilin, LI Bin

(School of Materials, Shenzhen Campus of Sun Yat-sen University, Shenzhen 518107, China)

Abstract: Carbide ultra-high temperature ceramics (UHTCs) have emerged as ideal coating materials for the thermal protection systems of hypersonic vehicles due to their high melting point (>3000 °C), high hardness, low thermal conductivity, excellent heat resistance, and good chemical stability. This review provides a comprehensive overview of structure and properties of carbide UHTCs, namely TiC, ZrC, HfC, NbC, and TaC. Furthermore, it summarizes recent developments in preparation of carbide UHTC coatings using various methods, including chemical vapor deposition, plasma spraying, and solid-phase reaction. Effects of coating microstructure, composition, structural design, and heat flux on the ablation behavior are analyzed. Data from recent literature corroborate that the added second phase can

收稿日期: 2024-07-03; 收到修改稿日期: 2024-09-23; 网络出版日期: 2024-09-27

基金项目: 国家自然科学基金(52202078); 国家高层次人才计划科技创新领军人才项目(2022WRLJ003); 广东省基础与应用基础研究基金杰出青年项目(2021B1515020083); 广东省基础与应用基础研究基金(2021A1515110293, 2022A1515012201)

National Natural Science Foundation of China (52202078); Leading Talent Project of National Special Support Program (2022WRLJ003); Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation for Distinguished Young Scholars (2021B1515020083); Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (2021A1515110293, 2022A1515012201)

作者简介: 周帆(1991-), 男, 博士研究生. E-mail: zhoul88@mail2.sysu.edu.cn

ZHOU Fan (1991-), male, PhD candidate. E-mail: zhoul88@mail2.sysu.edu.cn

通信作者: 田志林, 副教授. E-mail: tianzhlin@mail.sysu.edu.cn; 李斌, 教授. E-mail: libin75@mail.sysu.edu.cn

TIAN Zhilin, associate professor. E-mail: tianzhlin@mail.sysu.edu.cn;

LI Bin, professor. E-mail: libin75@mail.sysu.edu.cn

facilitate formation of complex oxides, generate an oxidation layer during ablation to undergo moderate sintering, protect structural integrity, and enhance oxygen barrier properties. Multi-layer structural designs utilize gradient layering and multi-functional structures, which effectively alleviate thermal stress within the coating, suppress crack propagation, and facilitate synergistic enhancing effects among different layers. Finally, the challenges and opportunities in development of carbide UHTC anti-ablation coatings are prospected.

Key words: hypersonic vehicle; thermal protection system; thermal structure; carbide ultra-high temperature ceramic; anti-ablation coating; review

高超声速飞行器指速度超过 5 倍音速的飞行器,它是各国争先抢占的战略制高点,具有极大的经济和军事价值^[1]。近年来,各国开发了多种应用形式的高超声速飞行器,主要包括空间轨道飞行器、滑翔再入大气层飞行器和吸气式高超声速飞行器等,以美国的 X-37B 试验机、日本的 HOPE-X 空天往返机以及俄罗斯的“先锋”和“锆石”高超声速导弹等为高超声速飞行器的典型代表^[2]。然而,高超声速飞行技术的发展面临着许多挑战,主要包括剧烈的气动加热、飞行器控制与稳定性问题以及缺乏耐受极端环境的热防护材料和推进系统等^[3-5]。在高超声速飞行时,飞行器会急剧压缩周围的气体,形成激波层。激波层内的气体剧烈升温,并伴随分子振动激发、离解和电离等一系列复杂的物理化学过程,进而使飞行器表面温度上升到 2000~3000 K^[6]。因此,高超声速飞行器在大气层中巡航或再入大气层时,需要采用热防护系统(Thermal protection system, TPS)来保护飞行器免受气动加热带来的严重损害。

热结构是一种常用的被动式热防护系统,可以在高热载荷下发挥承载作用^[7]。在热结构设计中,飞行器通过辐射方式向外界散发大部分由气动加热产生的热量,从而保证整个飞行器的热量水平处于安全范围。热结构主要应用在飞行器的鼻锥体、翼前缘以及发动机热端部件等部位,这些区域通常面临着较大的热流密度,并且在飞行过程中需要保持完整的气动外形^[8-9]。自 20 世纪 60 年代起,碳/碳(C/C)复合材料作为轻质热结构材料在航空航天领域得到广泛应用。它具有低密度、高强度、高断裂韧性和低热膨胀系数等优点,在 2000 °C 以上惰性气氛中仍能够保持较高的机械强度^[10]。然而,C/C 复合材料的高温抗氧化性能和抗烧蚀性能较差,需要采用热防护涂层进行保护^[11]。例如,美国航天飞机的鼻锥体和翼前缘部件由 C/C 复合材料制成,并在其表面沉积了碳化硅(SiC)涂层,旨在提升其服役性能^[12]。SiC

氧化后生成的二氧化硅(SiO₂)玻璃相具有良好的阻氧作用,但当温度超过 1700 °C 时, SiO₂ 玻璃相黏度迅速降低,在高速气流冲蚀下很容易挥发,导致严重的烧蚀^[13]。超高温陶瓷(Ultra-high temperature ceramics, UHTCs)是一类熔点在 3000 °C 以上的陶瓷材料,主要包括 IVB 和 VB 族过渡金属的碳化物、硼化物和氮化物。它们具有高熔点、高硬度、低热导率、耐高温和高化学稳定性等特点^[14]。与 SiC 相比, UHTCs 对应的氧化物熔点更高、蒸气压更低,能够替代 SiC 陶瓷基复合材料在 1700 °C 以上的极端环境中长期使用。但是, UHTCs 材料高成本和本征脆性的特点大大增加了其制备大尺寸异型构件的难度。

涂层技术是一种经济简便的表面改性方法。将 UHTCs 用作 C/C 复合材料的涂层,可以发挥各自的优势,是解决热结构材料在极端环境下应用问题的一种有效方法。碳化物 UHTCs(TiC、ZrC、HfC、NbC 和 TaC 等)均具有立方岩盐晶体结构。与硼化物和氮化物相比,它们的熔点和硬度更高、热导率更低,且高温下依旧能保持良好的强度^[15-17]。这些特性使其能够适用于高热载荷和机械载荷环境,成为热防护系统中常用的涂层材料之一。近年来,碳化物 UHTCs 作为 C/C 复合材料抗烧蚀涂层的研究取得了显著进展。本文概述了热防护系统中碳化物 UHTCs 涂层的研究进展,并对其未来的发展趋势进行了展望。

1 碳化物 UHTCs 的结构与性质

碳化物 UHTCs 具有立方岩盐(NaCl B1)结构,属于 225 型空间群 Fm $\bar{3}$ m。如图 1 所示,金属原子 Me 和碳原子 C 形成了立方晶体结构,六个金属原子相连可以形成八面体,碳原子占据了八面体的间隙位置。在 MeC 立方晶体结构中,低指数面(111)由一层金属原子 Me 或一层碳原子 C 组成,它们交

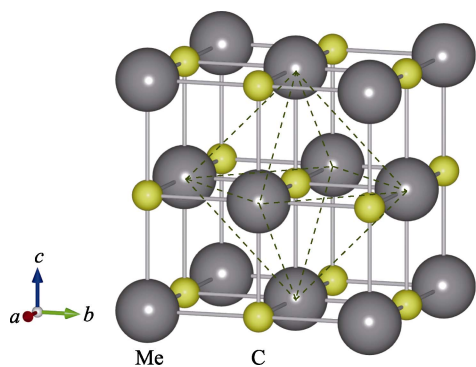


图 1 过渡金属碳化物的岩盐晶体结构

Fig. 1 Rock salt crystal structure of transition metal carbide

替堆积成岩盐结构^[18]。(111)晶面的表面通常由一层金属原子 Me 组成, 具有较高的表面能, 而(100)晶面在所有低指数晶面中表面能最低, 因此其惰性较强^[19-21]。

碳化物 UHTCs 中通常存在一定比例的碳空位, 形成亚化学计量比 MeC_x ($x \leq 1$)。以 HfC_x 为例, 在 2240 °C 时, 其具有较宽的非化学计量比范围 ($0.52 \leq x \leq 0.97$)^[22]。过渡金属碳化物的许多性质由其内部化学键的种类(共价键、金属键和离子键)和数量决定^[23]。首先, 碳原子与金属原子之间会形成强共价键, 赋予碳化物 UHTCs 高熔点和高温硬度的特性。碳化物 UHTCs 在亚化学计量比范围内具有极高的熔点, 例如 $\text{ZrC}_{0.845}$ (~3700 K)、 $\text{HfC}_{0.94}$ (~4223 K)、 $\text{TaC}_{0.88}$ (~4256 K)^[24-25]。它们的维氏硬度在 14~30 GPa 范围内, 接近或超过氧化铝的硬度^[26]。其次, 在紧密堆积结构中的金属原子之间形成了金属键, 同时原子之间的电荷转移又形成了离子键。因此, 碳化物 UHTCs 还会表现出某些类似金属的性质, 具有较低的电阻率, 例如, ZrC 的电阻率为 $\sim 45 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 与 Zr 金属的电阻率相近 ($\sim 42 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)^[23]。

MeC_x 的热学和力学特性均与碳空位的浓度密切相关, 通过调整碳空位的浓度, 可以优化碳化物 UHTCs 的性质。例如, TiC_x 、 ZrC_x 、 HfC_x 的晶格常数 a 会随着碳空位浓度增加而减小, 而当 $x > 0.9$ 时, 这种变化的相关性减弱^[27-29]。Zhou 等^[30]发现 ZrC_x 的晶格热导率随着碳空位含量的增加而降低, 这是由于碳空位增加使得振动频率减小, 从而降低传热能力。 HfC_x 的热导率随温度升高而增大, $\text{HfC}_{0.98}$ 的热导率大约是 $\text{HfC}_{0.67}$ 的两倍^[31]。Yu 等^[32]通过第一性原理计算研究了碳含量对 IVB 和 VB 族碳化物力学性能的影响, 发现随着碳空位浓度增加, 这些碳化物的弹性常数和硬度大致呈下降趋势(图2)。然而, 实验测量结果表明, 对于 VB 族的 NbC_x 和 TaC_x 碳

化物, 当 x 值降低至 0.85~0.95 时, 硬度出现了异常峰值^[33]。这是因为在这个成分范围内, 碳化物中会析出 Me_6C_5 有序相, 这些有序相在基体中形成畴结构, 阻碍位错运动并产生硬化效应。这种畴强化作用超过了引入碳空位造成的弹性模量下降对硬度的负面影响^[32, 34]。Gusev^[35]研究发现 TaC_x ($0.7 \leq x \leq 1.0$) 的弹性刚度常数随着碳空位增加而降低, 弹性的各向异性也随之增加。 TaC_x 的维氏硬度随碳含量增加呈现出先增大后减小的趋势, 硬度最大值出现在 $x = 0.92$ 附近。

表 1 总结了碳化物 UHTCs 的基本性质。从表中可以看出, 碳化物 UHTCs 具有中等的热膨胀系数 ($6 \times 10^{-6} \sim 9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)、较低的热导率 ($14 \sim 30 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)、较高的杨氏模量 ($> 400 \text{ GPa}$) 和良好的抗弯强度 ($> 300 \text{ MPa}$)。然而, 由于本征脆性, 它们的断裂韧性较差。目前, 作为切削耐磨材料、抗辐射材料、高温结构材料等, 碳化物 UHTCs 已在硬质合金、核能和航空航天等领域得到了广泛应用。

2 碳化物 UHTCs 涂层的制备

碳化物 UHTCs 具有高熔点、高硬度、低热导率、优异的耐热性和良好的化学稳定性等, 被广泛用于耐磨、抗辐射和抗烧蚀的涂层材料。目前, 已开发出多种方法用于制备碳化物 UHTCs 涂层, 如化学气相沉积法 (Chemical vapor deposition, CVD)、等离子喷涂法 (Plasma spraying)、包埋法 (Pack cementation)、原位反应法 (*In-situ* reaction)、浆料烧结法 (Slurry sintering) 等, 本文将包埋法、原位反应法和浆料烧结法统称为固相反应法。

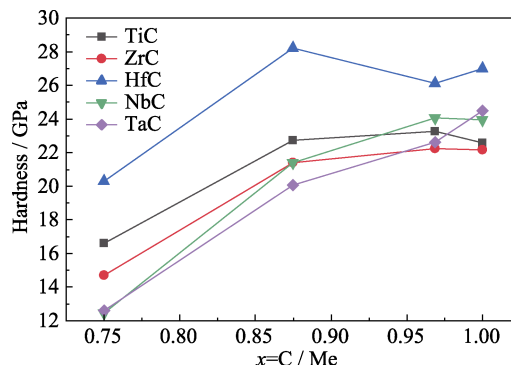
图 2 过渡金属碳化物硬度随 C 含量变化趋势^[32]Fig. 2 Trend in transition metal carbide hardness with C content^[32]

表 1 碳化物超高温陶瓷的性质^[23-29, 36-65]
Table 1 Properties of carbide UHTCs^[23-29, 36-65]

Carbide	TiC	ZrC	HfC	NbC	TaC
Crystal structure	FCC	FCC	FCC	FCC	FCC
Space group	Fm $\bar{3}$ m #225	Fm $\bar{3}$ m #225	Fm $\bar{3}$ m #225	Fm $\bar{3}$ m #225	Fm $\bar{3}$ m #225
Lattice parameter/ $\text{\AA}$	4.334	4.692	4.638	4.470	4.455
Density/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	4.899	6.634	12.686	7.803	14.498
Melting point/K	3413	3700	4223	3873	4256
Thermal expansion coefficient (20–1600 $^{\circ}\text{C}$)/ $(\times 10^{-6}, \text{K}^{-1})$	8.09	7.32	6.88	7.61	6.90
Thermal conductivity* at 25 $^{\circ}\text{C}$ /($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	17.9	19.1	20.0	17.4	24.7
Vickers hardness*/GPa	25.20–30.31	16.40–25.00	18.46–25.12	15.10–23.00	13.90–19.90
Young's modulus**/GPa	481.4	406.6	498.0	483.9	491.8
Flexural strength*/MPa	424–545	362–407	343–372	440	338–580
Fracture toughness*/ $(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$	3.04–5.01	1.90–2.90	2.50–3.39	2.50–3.41	2.70–4.00
Resistivity*/ $(\mu\Omega\cdot\text{cm})$	83	45	72	50	33

*Measured values from experiments; Relative density of the sample is greater than 97.5%; **Calculated values

2.1 涂层界面优化

不同制备工艺制得的碳化物 UHTCs 涂层与 C/C 复合材料基底的结合强度存在差异, 采用拉伸和划痕试验测试涂层结合强度。固相反应法制备的单组元碳化物 UHTCs 涂层与 C/C 复合材料基底的结合强度可达 20 MPa(拉伸法)或 18 N(划痕法)^[66-68], 高于 CVD(0.35~2 MPa 或 4~10 N)^[69-72]和等离子喷涂法(1.5~7 MPa 或 9~15 N)^[73-77]制备的涂层。这是因为在固相反应过程中, 熔融的金属或硅化物(Si、ZrSi₂、HfSi₂ 等)渗入 C/C 复合材料内部, 与 C 基体反应生成碳化物, 实现了化学结合; 而 CVD 和等离子喷涂法制备的涂层与基底之间主要是物理结合。

为提高 CVD 和等离子喷涂法制备的碳化物 UHTCs 涂层与 C/C 复合材料基底之间的结合强度, 研究人员通过引入过渡涂层、添加第二相或纳米线等方法对涂层界面结合强度进行优化。Tong 等^[78]采用一步 CVD 在 C/C 复合材料基底上制备 HfC-SiC 梯度涂层, 其中 HfC 含量由表层向内逐渐降低, 而 SiC 含量逐渐升高。划痕法测得 HfC-SiC 梯度涂层的结合强度高达 19.6 N, 是纯 HfC 涂层(7.1 N)的 2.76 倍, 表明 SiC 过渡层有效增强了涂层与基底之间的结合。Li 等^[79]采用两步 CVD 在尖前缘 C/C 复合材料上分别制备了 ZrC 和 SiC 纳米线增韧的 ZrC 涂层 (ZrC-ZrC_{nws}、ZrC-SiC_{nws}), 划痕法测得 ZrC-ZrC_{nws} 和 ZrC-SiC_{nws} 涂层的结合强度分别为 10.65 和 10.05 N, 显著高于 ZrC 涂层(5.45 N), 说明

引入纳米线有效提高了涂层的结合强度。Kim 等^[76]采用真空等离子喷涂工艺在具有 SiC 过渡层的 C/C 复合材料表面制备了 HfC/TiC 多层涂层, 其中 TiC 为中间层(~50 μm), HfC 为外层(~40 μm)。拉伸法测得 HfC/TiC 多层涂层的结合强度为 6.94 MPa, 明显高于 HfC 单层涂层(2.89 MPa), 表明引入 TiC 中间层可以提高 HfC 涂层的结合强度。

2.2 涂层制备工艺

2.2.1 化学气相沉积法

CVD 是一种利用气相前驱体发生化学反应形成固体材料的方法。目前, 低压 CVD 和流化床 CVD 是 CVD 制备碳化物 UHTCs 涂层的主流工艺^[80-83]。自 20 世纪 70 年代以来, TiC 在硬质合金材料、ZrC 在核燃料包壳材料中的重要应用, 引发了研究人员针对 CVD 制备这两种碳化物涂层的大量研究^[84-86]。近年来, 随着航空航天技术的迅速发展, CVD 制备 HfC 和 TaC 的研究也得到了显著推动, 而关于 CVD 制备 NbC 的研究却很少^[87-90]。值得注意的是, CVD 制备碳化物 UHTCs 时, 使用的过渡金属氯化物前驱体结构相近, 沉积得到的碳化物结构也具有相似性, 这为碳化物 UHTCs 的沉积过程揭示了一些通用的规律。

在 CVD 制备碳化物 UHTCs 过程中, 杂质相与气相组成、沉积温度等因素紧密相关。石墨相是 CVD 制备的 TiC、ZrC 和 HfC 中常见的杂质相, 然而在 NbC 和 TaC 中还可能存在 Nb₂C 和 Ta₂C 等杂质相^[91-95]。许多研究表明, 提高前驱体中的

Me/C 比例、沉积温度和 H_2 含量, 虽然可以抑制石墨相, 但可能会生成 Nb_2C 和 Ta_2C ^[91, 96-99]。例如, Kim 等^[100]在 $ZrCl_4-CH_4-Ar-H_2$ 体系基础上, 通过调节 $CH_4/ZrCl_4$ 比率和 $Ar/(Ar+H_2)$ 稀释气体比率, 在核燃料颗粒上制备出不同石墨相含量的 ZrC 包覆层。较高的 $CH_4/ZrCl_4$ 比率和 $Ar/(Ar+H_2)$ 稀释气体比率会沉积更多的石墨相。大部分石墨相沿 ZrC 晶界分布, 没有固定取向; 小部分石墨相分布在 ZrC 晶粒内部, 呈现粗糙的层状结构。而且, 随着石墨相含量增加, ZrC 涂层的硬度显著降低。Yang 等^[91]采用 $NbCl_5-C_3H_6-Ar-H_2$ 体系, 通过自制的送粉器精确控制 $NbCl_5$ 输销量, 从而调整 Nb/C 比例, 避免了 Nb_2C 和 C 杂质的生成。

沉积温度和过饱和度是两个关键的工艺参数, 显著影响沉积物的微观结构。过饱和度是指输入气相中前驱体的分压与平衡分压的比率^[101]。研究表明, 随着沉积温度升高和过饱和度降低, 碳化物 UHTCs 的微观结构会依次经历细晶、柱状晶和枝状晶的转变^[102]。Chen 等^[103]研究表明, TaC 涂层的晶体结构与沉积温度密切相关。如图 3 所示, 800 °C 沉积涂层表面由细小的球状晶粒组成; 而 1200 °C 沉积涂层表面呈现尖锐的金字塔形。Kong 等^[104]通过不断提高沉积温度, 制备了四种具有不同截面微观结构(纳米针状晶、针状晶、柱状晶和枝状晶)的 TaC 涂层, 并观察到涂层的孔隙率随着截面微观结构从纳米针状晶到枝状晶的演变而逐渐增加。Ma 等^[105]发现 ZrC 涂层的微观结构随沉积时间延长而发生变化。在沉积初期, 由于快速形核作用, 涂层呈现细晶结构; 而随着沉积时间延长, 晶粒生长逐渐占据主导地位, 涂层最终演变为柱状晶结构。

CVD 也是一种制备碳化物 UHTCs 纳米线和复合涂层的有效方法, 研究人员利用该工艺成功制备了多种碳化物 UHTCs 纳米线, 如 HfC^[106]、 $Hf_{0.5}Ta_{0.5}C$ ^[107]和 $Hf_{0.84}Ta_{0.16}C$ ^[108]等。此外, 通过选择不同的前驱体, 采用同时沉积或交替沉积的方式, CVD 还可制备多元或多层复合涂层。目前已报道的多元复合涂层包括 ZrC-SiC^[109]、HfC-SiC^[110]、

HfC-ZrC^[111]、HfC-TaC^[112]和 Hf_5TaC_6 ^[69]等, 多层复合涂层包括 $(SiC/HfC)_3$ ^[113]、 $(ZrC/SiC)_3$ ^[114]和 $(TaC/SiC)_n$ ^[115]等。

2.2.2 等离子喷涂法

等离子喷涂是一种应用广泛的涂层制备工艺, 它利用高温高速等离子射流在各种基材上沉积金属和陶瓷涂层。目前, 大气等离子喷涂 (Atmospheric plasma spraying, APS) 和低压/真空等离子喷涂 (Low pressure plasma spraying/Vacuum plasma spraying, LPPS/VPS) 是制备碳化物 UHTCs 涂层的常用工艺^[116-120]。

如图 4(a)所示, 在典型的等离子喷涂过程中, 粉末原料被注入等离子射流中, 高能等离子体将粉末迅速加热至熔融或半熔融状态^[121]。同时这些高温粒子以高速撞击基材表面后, 迅速冷却凝固, 形成由熔融和未充分熔融的颗粒呈片层状堆叠而成的涂层(图 4(b))^[122-123]。等离子喷涂碳化物 UHTCs 涂层的厚度通常在 20 μm 到几毫米之间, 具有层状微观结构, 并伴有孔隙和裂纹^[124], 如图 4(c, d)所示^[125-126]。涂层的性能很大程度上取决于粉末原料的原始粒径、喷涂方式、飞行粒子的速度和温度, 以及粒子与等离子体射流的相互作用机制^[121, 123]。这些因素共同影响着涂层的成分和微观结构, 从而决定了多次喷涂后涂层的最终性能。

APS 和 LPPS/VPS 制备的碳化物 UHTCs 涂层物相组成和微观结构存在显著差异。在 APS 过程中, 碳化物 UHTCs 粉末容易发生部分氧化, 而 LPPS/VPS 则可以有效减少氧化。Hong 等^[125]通过 APS 工艺制备了 TiC 涂层, 粉末原料在喷涂过程中发生了一定程度的氧化, 最终的涂层由质量分数 87% TiC、4% TiO 和 9% TiO_2 组成, 具有均匀的层状微观结构, 但存在一些微裂纹和气孔, 孔隙率约为 8%。在 APS 制备的 ZrC 涂层中存在少量的 m-ZrO₂ 和 t-ZrO₂, HfC 涂层中也有少量的 m-HfO₂ 和 t-HfO₂ 氧化物^[127-128], 而 TaC 和 NbC 涂层中还可能存在 Ta₂O₅、NbO 和 NbO₂ 等氧化物^[129-130]。Hu 等^[131]分别采用 APS 和 VPS 工艺在涂覆 SiC 涂层的石墨基底上制备 ZrC 涂层, 发现 APS-ZrC 涂层中氧的质量分数为 3.3%, 而 VPS-ZrC 涂层中仅为 0.7%。如图 5 所示, APS-ZrC 涂层的微观结构疏松, 孔隙率为 12.1%, 表面粗糙度为 12.1 μm ; 相比之下, VPS-ZrC 涂层更致密, 孔隙率仅为 3.3%, 表面粗糙度为 3.3 μm 。此外, 在 LPPS/VPS 过程中, 较高的温度会导致 TaC 和 NbC 脱碳, 生成 Ta₂C 和 Nb₂C, 而在 TiC、ZrC 和 HfC 的喷涂过程中并未发生类似的脱碳现象^[132-133]。

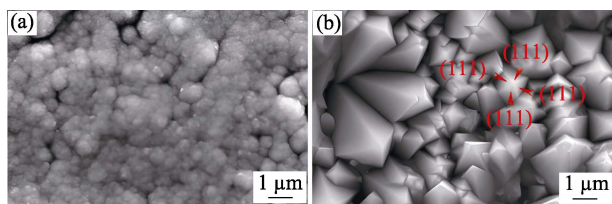


图 3 不同温度下沉积的 TaC 涂层的表面形貌^[103]

Fig. 3 Surface morphologies of TaC coatings deposited at different temperatures^[103]

(a) 800 °C; (b) 1200 °C

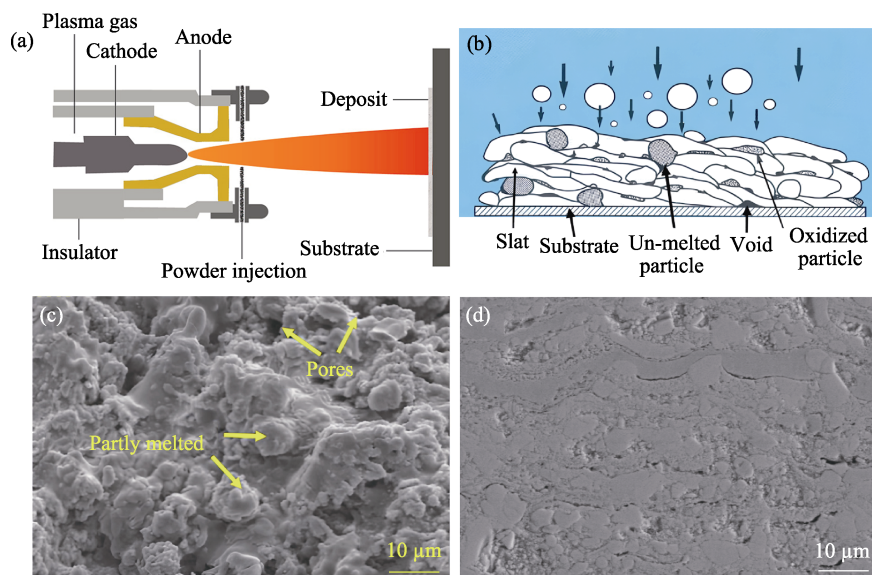


图 4 (a)等离子喷涂系统示意图^[121], (b)等离子喷涂涂层微观结构示意图^[123], (c)等离子喷涂 TiC 涂层的表面形貌^[125]和(d)等离子喷涂 HfC 涂层的截面微观结构^[126]

Fig. 4 (a) Schematic diagram of plasma spraying system^[121], (b) microstructure diagram of plasma sprayed coating^[123], (c) surface morphology of plasma sprayed TiC coating^[125], and (d) cross-sectional microstructure of plasma sprayed HfC coating^[126]

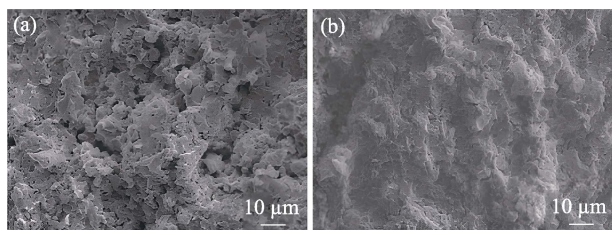


图 5 (a)大气等离子喷涂(APS)和(b)真空等离子喷涂(VPS)ZrC 涂层断面形貌对比^[131]

Fig. 5 Fracture surface morphologies of (a) APS-ZrC coating and (b) VPS-ZrC coating^[131]

与 CVD 相比, 利用等离子喷涂工艺可以更方便地制备多元复合涂层。这种工艺不仅可以制备二元和三元碳化物复合涂层, 还可以向涂层中添加多种硅化物和氧化物。常用作第二相的材料主要有碳化物 MeC (Me = Si、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta)^[134-138]、硅化物(如 ZrSi₂、MoSi₂ 等)^[139-140]和氧化物(如 HfO₂、ZrO₂、Al₂O₃、La₂O₃、Yb₂O₃、Hf₆Ta₂O₁₇、Zr₆Ta₂O₁₇ 等)^[141-147]。此外, 等离子喷涂工艺还可以便捷地制备多层复合涂层。例如, Li 等^[148]采用等离子喷涂工艺在具有 SiC 过渡层的 C/C 复合材料表面制备了 ZrC-SiC/ZrC-Al₂O₃/ZrC-MoSi₂/ZrC 多层复合涂层。

2.2.3 固相反应法

固相反应法通常需将金属源粉末(如 Zr、Hf、ZrSi₂、HfSi₂ 等)、碳源粉末(如石墨、酚醛树脂等)和黏结剂等按一定比例混合制成浆料或者混合粉末^[149-151]。制备的浆料通过刷涂或浸渍的方式涂覆到经打磨、清洗预处理后的 C/C 复合材料基体表

面。对于包埋法, 需将待涂覆试样埋入混合粉末中, 然后在惰性或真空气氛中对试样进行高温(1800~2500 °C)热处理, 使金属源粉末与碳源粉末原位反应生成相应的碳化物陶瓷涂层。由于反应温度较高, 固相反应法并不适合在薄壁、复杂形状的表面制备涂层, 这在一定程度上限制了其应用范围。Zhang 等^[150]采用 ZrC 聚合物前驱体裂解和 ZrSi₂ 反应熔渗的复合方法, 在 C/C 复合材料表面制备了 SiC-ZrC 基 UHTCs 涂层, 通过引入更多的 ZrC 和富 Zr 相来优化涂层的抗烧蚀性能。Shi 等^[151]以 HfSi₂ 和 TiC 为原材料, 在 2500 °C 下通过固溶和原位反应制备了包含 Hf_xTi_{1-x}C、(Ti_{1-x}Hf_x)₃SiC₂ 和 (Ti_xHf_{1-x})Si₂ 固溶体的 Hf-Si-Ti-C 多元复合涂层, 引入 TiC 优化了涂层结构, 在烧蚀过程中形成了含 HfTiO₂ 的致密稳定氧化膜, 从而提高了涂层的力学性能和抗烧蚀性能。

综上, CVD、等离子喷涂法和固相反应法是制备碳化物 UHTCs 涂层的主要方法, 三者各有优缺点。CVD 可以通过精确控制气相组成、沉积温度等工艺参数, 制备出结构致密、高纯度的碳化物陶瓷涂层, 还可制备多元和多层复合涂层, 但该方法对设备和工艺控制要求较高, 所用前驱体对储存和输送也有较高要求。等离子喷涂法可以快速制备几十微米到几毫米厚的涂层, 还可以方便地制备多元和多层复合涂层, 工艺和设备相对简单, 是目前应用最广泛的方法。但在 APS 过程中, 碳化物粉末易发生氧化, 涂层致密度比 CVD 的差。固相反应法

可获得界面结合强度较高的碳化物涂层, 通过调整粉末组成还可制备多组分复合涂层, 但该方法需要很高的反应温度, 不适合在薄壁、复杂形状表面制备涂层。

3 碳化物 UHTCs 涂层的烧蚀行为

烧蚀是通过气化、剥离或其他侵蚀方式将材料从物体表面去除的过程^[26]。通常会通过烧蚀试验模拟真实的高超声速飞行环境, 如电弧/等离子风洞考核和氧乙炔/等离子体烧蚀试验^[152]等, 从而评价材料的抗烧蚀性能。其中, 氧乙炔/等离子体烧蚀试验是常用的评估手段。氧乙炔烧蚀试验是利用氧乙炔混合气体产生的高温火焰冲击材料表面来研究其烧蚀行为, 该方法操作简便且设备成本较低^[153]。等离子体烧蚀试验则通过等离子弧加热气流, 形成高温、高速的等离子束流来烧蚀材料, 其热流密度更集中、温度更高^[154]。这两种试验都会产生高强度的热流, 使材料表面迅速升温并发生烧蚀。通过测量材料的质量损失、烧蚀深度和残余强度的变化, 可以评估其抗烧蚀性能。

3.1 不同微观结构涂层的烧蚀行为

调整 CVD 工艺参数可以制备具有不同微观结构的碳化物 UHTCs 涂层, 而这些涂层会表现出不同的抗烧蚀性能。Zhang 等^[155]制备了等轴细晶、柱状细晶和柱状粗晶三种不同微观结构的 HfC 涂层, 研究发现在相同的烧蚀条件下, 具有柱状细晶微观结构的 HfC 涂层的抗烧蚀性能优于等轴细晶和柱状粗晶涂层。这是因为柱状细晶结构的 HfC 涂层最致密且热膨胀系数适中, 避免了裂纹的产生。Kong 等^[104]制备了四种不同晶体结构(纳米针状晶、针状晶、柱状晶、枝状晶)的 TaC 涂层, 针状晶 TaC 涂层具有最优抗烧蚀性能。与柱状晶和枝状晶相比, 针状晶 TaC 涂层在烧蚀过程中的结构稳定性更高, 而柱状晶和枝状晶涂层由于晶粒过度生

长而变得疏松多孔。

等离子喷涂和 CVD 制备的碳化物 UHTCs 具有不同的微观结构, 前者一般具有更高的孔隙率, 进而表现出不同的烧蚀特性。CVD 碳化物 UHTCs 涂层烧蚀后经常会生成致密的 MeC_xO_y 过渡层, 起到良好的阻氧作用。Wang 等^[156]采用 CVD 在 C/C 复合材料表面沉积了 HfC 涂层, 并研究了涂层在烧蚀过程中的物相和结构演变。烧蚀后, 涂层表面出现三个不同的区域: 中心烧蚀区、过渡烧蚀区和外部烧蚀区。在中心烧蚀区和过渡烧蚀区, 从烧蚀涂层的横截面上可以识别出四个层: 外部氧化层、过渡夹层(HfC_xO_y)、残余碳化物层和 C/C 基底, 如图 6(a)所示。Wang 等^[157]采用 CVD 在 C/C 复合材料表面制备了 ZrC 涂层, 在经历 60 s 氧乙炔烧蚀后, 涂层由 ZrO_2 外层、 ZrC_xO_y 过渡层(8~15 μm)和残余 ZrC 层组成。其中, ZrC_xO_y 层非常致密, 阻止了氧气进一步扩散到涂层中, 如图 6(b)所示。Sun 等^[158]在 C/C 复合材料表面制备了 CVD ZrC 涂层, 经过 180 s 氧乙炔烧蚀后, 涂层呈现出分层结构: 顶部是致密的 ZrO_2 层(30 μm), 其下是未氧化层。随着与 C/C 复合材料基底距离的缩短, 未氧化层中 C/Zr 比例依次为 1:1、1:3 和 7:10。而在等离子喷涂碳化物 UHTCs 涂层中尚未发现致密的 MeC_xO_y 过渡层。Hu 等^[147]采用等离子喷涂制备了 ZrC 涂层, 经过 30 s 氧乙炔烧蚀后, 涂层厚度显著增加, 超过了 200 μm , 同时膨胀区域形成了多条水平裂缝。 ZrO_2 外层呈现多孔结构, 存在较大的孔隙, 并未形成致密的过渡层。在 Feng 等^[127]研究中, 经氧乙炔烧蚀后的等离子喷涂 ZrC 涂层出现了因热应力不匹配而产生的层间裂纹, 同时在底部 SiC 过渡层中观察到明显的气孔, 如图 6(c)所示。这表明氧气已经透过 ZrC 涂层扩散到基底。因此, 相较于等离子喷涂, 采用 CVD 制备的碳化物 UHTCs 具有更致密的微观结构, 在烧蚀过程中能更好地形成致密过渡层, 有效阻止氧气向内部扩散。

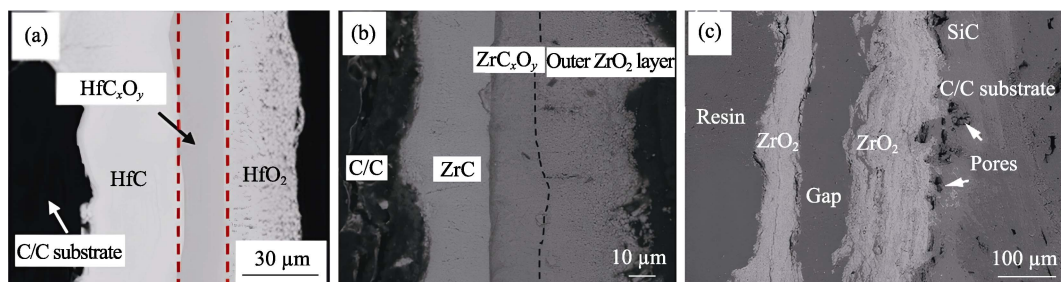


图 6 涂层烧蚀后的截面微观结构^[127, 156-157]

Fig. 6 Cross-sectional microstructures of the coatings after ablation
(a) CVD HfC^[156]; (b) CVD ZrC^[157]; (c) APS ZrC^[127]

3.2 多元复合涂层的烧蚀行为

在碳化物 UHTCs 涂层中, ZrC 和 HfC 涂层因氧化形成的 ZrO_2 和 HfO_2 具有较高熔点而成为抗烧蚀涂层的研究热点。然而, 这些氧化物在烧蚀过程中形成的氧化层烧结性较差, 容易剥落, 影响了其抗烧蚀性能。为了进一步提升 ZrC 和 HfC 涂层的抗烧蚀性能, 研究人员尝试在涂层中添加多种碳化物和硅化物, 形成多元复合涂层。这些多元复合涂层在烧蚀过程中形成了各种复杂氧化物, 如 Zr-Si-O、Hf-Si-O、Zr-Ti-O、Hf-Ti-O、Zr-Nb-O、Hf-Nb-O、Zr-Ta-O 和 Hf-Ta-O 等^[74, 128, 130, 135, 159-160]。这些复杂氧化物能够有效促进氧化物层的烧结, 阻挡氧气向涂层深处扩散, 因此比单组元碳化物 UHTCs 涂层展现出更出色的抗烧蚀性能。

Ren 等^[74]研究了 SiC、TaC 和 ZrC 第二相对 APS 制备的 HfC 涂层烧蚀行为的影响。HfC-SiC 涂层结构最致密, 烧蚀后形成了连续的 Hf-Si-O 玻璃层, 表现出最佳的抗烧蚀性能。HfC-TaC 涂层烧蚀后形成了由 HfO_2 和 $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 组成的复合玻璃层, 有效抑制了氧气渗入, 但由于孔隙较多和结合强度较低, 其抗烧蚀性能不如 HfC-SiC 涂层。HfC-ZrC 涂层孔隙最多, 结合强度最低, 形成的氧化物在烧蚀过程中未能完全熔化, 容易被冲刷掉, 导致其抗烧蚀性能较差。Feng 等^[128]采用 APS 制备了 HfC-TaC 复合涂层。在 2.4 MW/m^2 热流密度的氧乙炔烧蚀试验中, HfC-TaC 复合涂层的抗烧蚀性能优于 HfC 涂层, 这是因为 Ta_2O_5 抑制了 HfO_2 的相变, 涂层中的裂纹扩展受到阻碍, 熔融的 Ta_2O_5 和 $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 可以修复涂层中的裂纹和孔洞。然而, 在 4.2 MW/m^2 高热流密度下, 两种涂层的结构均遭受损坏, HfC-TaC 氧化膜抗冲刷能力不足, 形成了烧蚀坑。Pan 等^[159]研究了 VPS 制备的含有不同体积分数(20%、30% 和 40%)TiC 的 ZrC-TiC 涂层在 4.2 MW/m^2 热流密度的等离子焰流下的烧蚀行为, 结果表明, ZrC-30%TiC 涂层的抗烧蚀性能最佳, 其表面温度最低($\sim 2163^\circ\text{C}$), 并形成了致密的中间氧化层。He 等^[160]研究了 NbC 改性 HfC 涂层的抗烧蚀性能, 发现 HfC-30%NbC (摩尔百分数)涂层表现出最佳烧蚀性能, 形成了由 NbO_x 相黏合的 HfO_2 柱状晶体组成的致密复合氧化膜。

一些氧化物(如 HfO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 La_2O_3 、 Yb_2O_3 、 $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 、 $\text{Zr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 等)添加到 ZrC 和 HfC 涂层中, 也可以增加等离子喷涂 UHTCs 涂层的致密性^[75, 141, 144, 147, 161]。在烧蚀过程中, 它们与涂层反应形成复杂的氧化物, 改善了涂层的抗烧蚀性能。Huo 等^[144]研究了 Al_2O_3 对 APS 制备的 ZrC-ZrO₂ 涂层抗烧蚀性能的影响, 结果显示, 添加体积分

10% Al_2O_3 的涂层表面孔隙率最低, 烧蚀表面致密, 抗烧蚀性能最佳。这是因为适量的 Al_2O_3 促进了 ZrO_2 的烧结, 形成的 Al-Zr-O 结构提高了 ZrO_2 保护层的稳定性和完整性, 抑制了氧气的渗透。Feng 等^[75]采用等离子喷涂工艺在 C/C 复合材料表面制备了 La_2O_3 改性的 HfC-SiC 涂层, 结果显示, La_2O_3 显著提升了涂层的弹性模量, 经过氧乙炔烧蚀试验, 改性涂层的氧化层结构更完整, 烧蚀率更低。Tan 等^[161]利用 VPS 制备了含有不同体积分数(5%、10% 和 15%) $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 的 HfC-TaC- $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 涂层。添加 $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 有助于降低涂层的孔隙率, 其中, $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 体积分数为 10% 的涂层孔隙率最低, 并且在 4.2 MW/m^2 的热流密度下, 其线性烧蚀率最小($\sim 0.4 \mu\text{m/s}$)。Hu 等^[147]通过等离子喷涂工艺制备了 ZrC- $\text{Zr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 复合涂层。经过 4.2 MW/m^2 氧乙炔烧蚀 30 s 后, ZrC-5% $\text{Zr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ (体积分数)涂层表现出最优性能, 其线性烧蚀率比 ZrC 涂层降低了 80%。这种优异的抗烧蚀性能归因于低 Ta/Zr 比例($<1:11$)使其表面形成了适量 Ta 固溶的 Zr-Ta-O 复合氧化层。而氧化层适度烧结可以阻挡氧气渗透, 同时氧化层的熔点较高, 能抵抗高温高速气流冲刷。第一性原理计算表明, ZrO_2 中少量溶解的 Ta 在保持高熔点的同时削弱了 Zr-O 共价键。相比之下, ZrC-20% $\text{Zr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ (体积分数)涂层由于低熔点相过多而引起氧化层局部熔融和结构破坏, 削弱了涂层的高温稳定性和结构完整性, 而 ZrC 涂层则存在多孔和未充分烧结的氧化层, 如图 7 所示。

3.3 多层复合涂层的烧蚀行为

多层复合涂层技术通过材料选择和结构设计, 整合了多种增强机制, 为提高 C/C 复合材料在极端环境下的防护性能提供了新的思路。增强机制包括: 引入能够形成致密氧化物层的元素, 阻挡氧气渗入; 利用多层结构的界面偏转来阻碍裂纹扩展, 提高涂层的韧性; 通过逐层调整热膨胀系数, 缓解热应力, 防止涂层开裂和剥落。

Li 等^[148]采用等离子喷涂工艺制备了由不同功能亚层组成的多层涂层: ZrC-SiC 缓冲层、ZrC- Al_2O_3 氧扩散阻挡层、ZrC-MoSi₂ 自修复层和抗气流冲刷的 ZrC 外层。经历三次 60 s 的 2200°C 氧乙炔烧蚀循环后, 涂层结构仍保持完整, 表现出优异的抗烧蚀性能, 如图 8 所示。在最初烧蚀过程中, 外层氧化形成的 ZrO_2 膨胀开裂。随着烧蚀时间延长, 外层氧化层逐渐致密化, 但裂纹向内层扩展。多层结构有效抑制了裂纹扩展, 保持了基体附近涂层的完整性。此外, 形成的液态 ZrO_2 - Al_2O_3 相和向内层扩散的 SiO_2

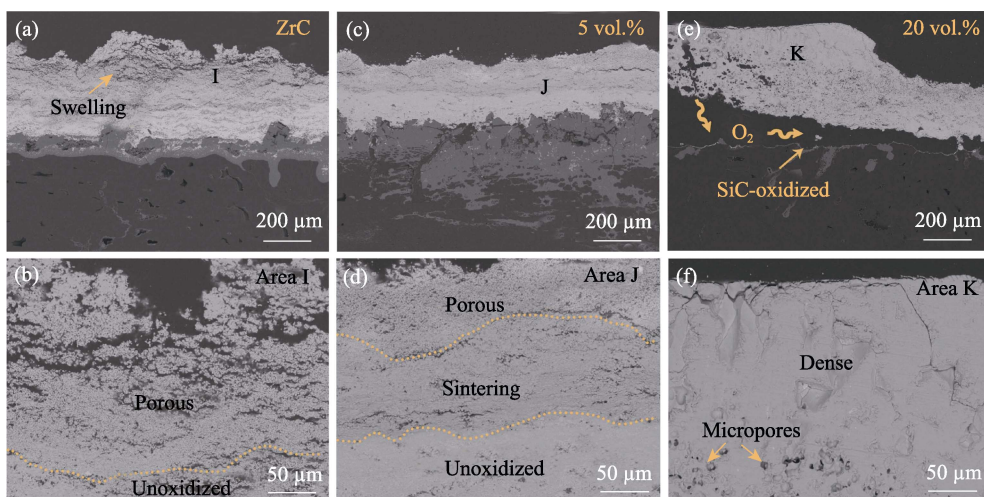


图 7 在 4.2 MW/m^2 的热流密度条件下烧蚀 30 s 后 $\text{ZrC-Zr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ 涂层中心区域的横截面 BSE 图像^[147]

Fig. 7 Cross-sectional BSE images of the $\text{ZrC-Zr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ coatings in central region after 30 s ablation at a heat flux of 4.2 MW/m^2 ^[147]

(a, b) ZrC coating; (c, d) $\text{ZrC-5\%Zr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ coating; (e, f) $\text{ZrC-20\%Zr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ coating

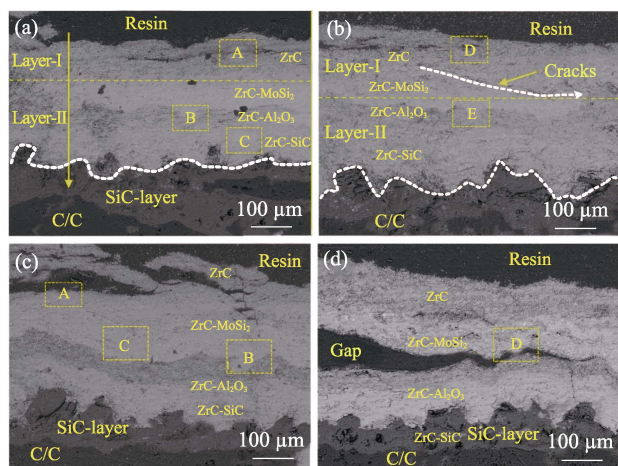


图 8 烧蚀不同时间后多层涂层的截面 SEM 照片^[148]

Fig. 8 Cross-sectional SEM images of the multilayer coatings after different ablation time^[148]

(a) 60 s; (b) 60 s x2; (c) 60 s x3; (d) 60 s x4

进一步提高了烧蚀后涂层的致密度。Li 等^[114]采用 CVD 沉积了 $\text{SiC/ZrC/SiC/ZrC/SiC/ZrC}$ 多层涂层, 该涂层为 $20\sim 30 \mu\text{m}$ 厚的 ZrC 和 SiC 交替层状结构。经 2.4 MW/m^2 氧乙炔烧蚀后, $(\text{SiC/ZrC})_3$ 交替涂层比 SiC/ZrC 双层涂层表现出更优异的抗烧蚀性能。烧蚀后, 中心区域保留了 3 层堆叠的 ZrO_2 层, SiC 层消耗形成的空隙容纳了 ZrO_2 的体积膨胀, 释放了热应力, 阻止了 ZrO_2 层破裂, 起到了抗冲刷作用。Kong 等^[115]采用 CVD 制备了不同亚层数量的 TaC/SiC 交替涂层, 总厚度保持在 $75\sim 80 \mu\text{m}$ 。结果表明, 4 层亚层的涂层质量烧蚀率最低(0.18 mg/s), 线性烧蚀率为 $-0.76 \mu\text{m/s}$ 。相比之下, 2 层亚层的涂层层间热膨胀系数不匹配, 导致热应力不完全松弛, 出现了涂层剥落和严重的 SiC 消

耗, 抗烧蚀性能较差; 6 层亚层的涂层中各亚层厚度较薄, 其内部 SiC 层易被机械剥蚀并暴露在氧乙炔火焰中, 因此抗冲刷能力下降。该研究凸显了亚层数量和厚度优化的重要性。Feng 等^[162]采用等离子喷涂工艺制备了由含有不同摩尔百分数第二相的 $\text{HfC-2.5\%Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ (HTO)、 $\text{HfC-40\%SiC}$ (HS40)、HTO 和 $\text{HfC-60\%SiC}$ (HS60) 亚层组成的多层涂层。结果表明, 多层涂层的抗烧蚀性能优于单层 HTO 和 HS40 涂层, 经 2.4 MW/m^2 氧乙炔火焰烧蚀 120 s 后, 多层涂层仍保持完整的轮廓, 几乎没有缺陷, 而单层涂层出现了驼峰、裂纹和剥落等问题。Hu 等^[163]采用等离子喷涂工艺制备了 $(\text{ZrC-TaC})/(\text{ZrC-SiC})$ 多层涂层。经过八次 60 s 循环烧蚀后, 多层涂层的线性烧蚀率比单层涂层降低了 75%。 ZrC-SiC 界面层有效抑制了表面 Zr-Ta-O 氧化物层中 Ta 的过度富集, 提高了其耐温性和抗剥落性。与单层涂层相比, 多层涂层在烧蚀后形态更完整, 裂纹和孔隙更小, 展现出稳定的抗烧蚀性和裂纹偏转性。

3.4 不同热流密度下涂层的烧蚀行为

热流密度指单位时间内通过单位面积的热量, 是评价材料抗烧蚀性能的关键参数, 可以直观地反映高温气流对材料的烧蚀作用强度^[164]。在氧乙炔和等离子体烧蚀试验中, 随着烧蚀距离缩短, 热流密度急剧上升, 烧蚀程度加剧^[165-166]。此外, 热流密度还受到烧蚀角度、喷枪类型、气体流量、等离子体功率等因素的影响^[167]。

Wang 等^[168]研究了 CVD ZrC 涂层在 $2.4\sim 4.2 \text{ MW/m}^2$ 热流密度氧乙炔烧蚀试验中的烧蚀行为和结构演变。烧蚀后, 涂层呈现三层结构: 多孔的 ZrO_2 外层、致密的 ZrC_xO_y 过渡层和未氧化的 ZrC

内层。在较低的热流密度(2.4 MW/m^2)下,涂层表面温度为 2273 K , ZrO_2 颗粒未充分烧结,形成了疏松的多孔表层。在较高的热流密度($3.2\sim 4.2 \text{ MW/m}^2$)下, ZrO_2 颗粒熔化,形成连续的多孔 ZrO_2 玻璃相层,随着热流密度增加,微孔数量增多,烧蚀率也随之增大。氧气的持续扩散加速了 $\text{ZrC} \rightarrow \text{ZrC}_x\text{O}_y \rightarrow \text{ZrO}_2$ 氧化过程, ZrO_2 外层厚度增加, ZrC 和 ZrC_xO_y 层变薄,其中致密的 ZrC_xO_y 过渡层起到了阻止氧气扩散的作用。Jia 等^[169]研究了 APS 制备的 ZrC-SiC 涂层在不同热流密度下的烧蚀行为。在 2.4 MW/m^2 热流密度的氧乙炔烧蚀试验中涂层表现出良好的抗烧蚀性能,与 ZrC 单组元涂层相比,烧蚀 120 s 后,线性烧蚀率降低了 96.4%,质量增加率提高了 383.3%。然而,在 4.2 MW/m^2 的高热流密度下,由于氧化层无法承受火焰产生的强大剪切力,涂层系统在经历 60 s 的烧蚀后受到严重破坏。Li 等^[114]研究了 CVD (SiC/ZrC)₃ 多层复合涂层在 2.4 、 4.2 MW/m^2 两种热流密度氧乙炔烧蚀试验中的不同烧蚀机制。在 2.4 MW/m^2 的热流密度下,涂层经历逐层氧化和

烧蚀,外层的 ZrC 氧化后形成多孔的 ZrO_2 层,内层的 SiC 部分氧化成 SiO_2 ,并在高温下蒸发,消耗掉 SiC 层。尽管如此,涂层的四层结构仍然保持完整,表明该涂层在这一热流密度下的耐长时间烧蚀性能良好。但当热流密度提高到 4.2 MW/m^2 时,烧蚀加剧, SiC 层快速氧化并损耗,形成分层间隙,这些间隙释放了热应力,减少了向内层传递的热量。 ZrC 层氧化后形成了致密、稳定的层状 ZrO_2 ,有效抵御了高热流密度下的剧烈火焰冲击。Luo 等^[136]通过 APS 在具有 ZrC-SiC 过渡层的 C/C 复合材料表面沉积了 ZrC-TaC 涂层,并在 3.2 、 4.2 MW/m^2 两种热流密度下进行了氧乙炔烧蚀测试。在 3.2 MW/m^2 的热流密度下,烧蚀后涂层保留了明显的双层结构, ZrC-SiC 内层氧化程度较低,氧含量少,而且未检测到 Ta 元素。但由于层间结合力较弱,冷却过程中部分氧化物脱落。在 4.2 MW/m^2 的高热流密度下,烧蚀之后在表面产生了多孔的 Zr-Ta-O 氧化物层,氧气通过孔隙和晶界侵入,导致内部的 ZrC-SiC 层严重氧化。

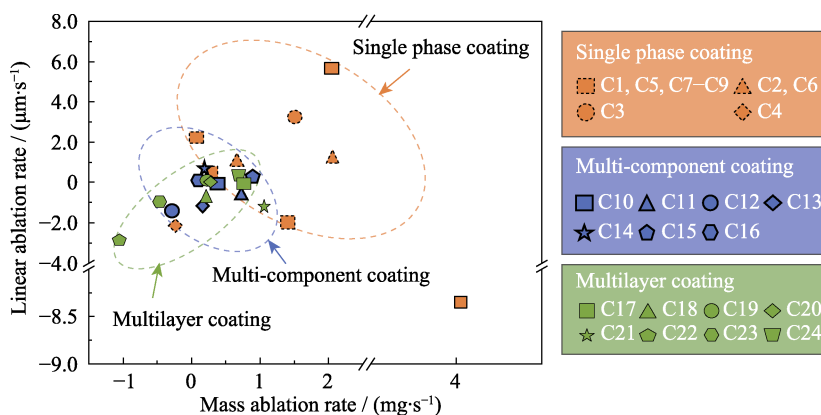
表 2 和图 9 总结了单组元、多元复合以及多层

表 2 不同类型涂层的烧蚀率
Table 2 Ablation rates of different types of coatings

No.	Coating	Mass ablation rate/($\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$)	Linear ablation rate/($\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	Ablation type	Heat flux/($\text{MW}\cdot\text{m}^{-2}$)	Ablation time	Ref.
C1	APS ZrC	1.378	-1.928	Oxy-acetylene*	2.4	60 s	[127]
C2	CVD HfC	0.630	1.020	Oxy-acetylene*	2.4	120 s	[113]
C3	CVD TaC	1.500	3.240	Oxy-acetylene*	2.4	30 s	[115]
C4	APS HfC	-0.260	-2.100	Oxy-acetylene*	2.4	120 s	[141]
C5	APS ZrC	0.060	2.250	Oxy-acetylene*	2.4	120 s	[169]
C6	CVD HfC	2.020	1.250	Oxy-acetylene*	2.4	90 s	[155]
C7	APS ZrC	4.020	-8.330	Oxy-acetylene*	2.4	60 s	[170]
C8	APS ZrC	2.020	5.750	Oxy-acetylene*	4.2	40 s	[171]
C9	APS ZrC	0.270	0.530	Plasma torch**	10.0	90 s	[172]
C10	APS ZrC-SiC	0.290	0.080	Oxy-acetylene*	2.4	120 s	[169]
C11	APS HfC-TaC	0.680	-0.580	Oxy-acetylene*	2.4	120 s	[74]
C12	APS HfC-Hf ₆ Ta ₂ O ₁₇	-0.320	-1.350	Oxy-acetylene*	2.4	120 s	[141]
C13	CVD HfC-SiC	0.153	-0.998	Oxy-acetylene*	2.4	60 s	[78]
C14	APS HfC-ZrC-TiC	0.180	0.710	Oxy-acetylene*	2.4	120 s	[135]
C15	APS (Hf _{1/4} Zr _{1/4} Ta _{1/4} Ti _{1/4})C	0.810	0.190	Oxy-acetylene*	2.4	180 s	[173]
C16	APS ZrC-SiHfOC	0.099	0.200	Plasma torch**	10.0	90 s	[172]
C17	CVD (ZrC/SiC) ₃	0.750	-0.028	Oxy-acetylene*	2.4	60 s	[114]
C18	CVD SiC/TaC/SiC/TaC	0.180	-0.760	Oxy-acetylene*	2.4	30 s	[115]
C19	CVD (SiC/HfC) ₃	0.241	0.120	Oxy-acetylene*	2.4	120 s	[113]
C20	APS ZrC-SiC/ZrC-Al ₂ O ₃ /ZrC-MoSi ₂ /ZrC	0.231	0.156	Oxy-acetylene*	2.4	60 s × 3	[148]
C21	APS ZrC/TaC/ZrC	1.040	-1.170	Oxy-acetylene*	2.4	60 s	[170]
C22	APS ZrC/ZrC-LaB ₆ /ZrC-SiC	-1.070	-2.890	Oxy-acetylene*	4.2	40 s	[171]
C23	APS ZrC-SiC/ZrC-ZrO ₂ /ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	-0.460	-0.950	Oxy-acetylene*	2.4	90 s × 2	[174]
C24	CVD (SiC/HfC) ₄ /SiC	0.640	0.530	Oxy-acetylene*	2.4	60 s × 3	[153]

*Oxy-acetylene ablation test: 1) 2.4 MW/m^2 , C_2H_2 of 0.167 L/s at 0.095 MPa , O_2 of 0.244 L/s at 0.4 MPa ; 2) 4.2 MW/m^2 , C_2H_2 of 0.31 L/s at 0.095 MPa , O_2 of 0.42 L/s at 0.4 MPa ; Ablation distance: 10 mm (China GJB 323A-96A)

**Plasma torch ablation test: 10 MW/m^2 , Ar of 1 L/s at 3 MPa , H_2 of 0.033 L/s at 3 MPa , ablation distance of 40 mm

图 9 不同类型涂层的烧蚀率^[74, 78, 113-115, 127, 135, 141, 148, 153, 155, 169-174]Fig. 9 Ablation rates of different types of coatings^[74, 78, 113-115, 127, 135, 141, 148, 153, 155, 169-174]

复合三种碳化物 UHTCs 涂层的线性烧蚀率(R_l)和质量烧蚀率(R_m)。线性烧蚀率为正值,表示烧蚀后涂层变薄,负值则表示烧蚀后涂层发生了膨胀。质量烧蚀率为正值,意味着烧蚀后涂层质量减少,负值则表示烧蚀后涂层质量增加。通常情况下,烧蚀率的绝对值越大,涂层的热防护性能越弱。例如,线性烧蚀率为负值且绝对值较大时,表明烧蚀后涂层显著膨胀,引起较大的应力而导致表面氧化层脱落。从图 9 可以看出,单组分涂层线性烧蚀率和质量烧蚀率的绝对值均大于其他两种复合涂层,分布也更为分散,抗烧蚀性能较差。通过添加第二相形成多元复合涂层,或采用多层结构设计,可以有效提升碳化物 UHTCs 涂层的抗烧蚀性能,提高其在极端环境下的应用潜力。

4 总结与展望

碳化物 UHTCs 涂层具有优异的高温力学性能和化学稳定性,是高超声速飞行器热防护系统的理想材料。近年来,研究人员采用化学气相沉积、等离子喷涂和固相反应法等工艺在 C/C 复合材料表面制备了单一组分涂层、多元复合涂层和多层复合涂层等多种防护涂层。涂层的微观结构、组分和层间结构设计显著影响其抗烧蚀性能。目前,碳化物 UHTCs 抗烧蚀涂层的研究还面临诸多挑战和机遇。

1)对烧蚀机理的认识有待深化。烧蚀过程涉及热传导、化学反应、相变、气体流动等多种物理化学现象的强耦合,目前碳化物 UHTCs 涂层的烧蚀理论和模型还不够完善。未来可采用实验和理论计算相结合的方法,在宏观、介观、微观等不同层次上系统研究涂层材料在极端环境下的烧蚀行为,针对烧蚀过程的热响应、化学反应、相变、传质传热

等典型现象开展机理研究,阐明其内在规律和影响因素,揭示烧蚀的微观机制,建立更加精细和全面的烧蚀理论和模型。

2)涂层的微观结构和组分设计有待进一步优化。目前单一组分碳化物 UHTCs 涂层在高温烧蚀环境下仍存在不足,如氧化后保护层烧结性差、易开裂剥落等。引入第二相形成多元复合涂层可在一定程度上改善这些问题,但涂层的致密性、均匀性、结合强度以及抗烧蚀性能等还有待进一步提升。未来可探索更多新型添加相(如硼化物、氮化物、MAX 相等)与碳化物基体复合,优化涂层组分;采用纳米、亚微米等不同尺度增强体,调控涂层的微观结构;探究高熵碳化物 UHTCs 涂层体系。

3)多层复合涂层的亚层界面结合与应力调控有待加强。目前多层复合涂层的抗烧蚀性能虽然优于单层涂层,但不同亚层间物理化学性质差异大,在制备和烧蚀过程中容易产生应力集中、界面开裂、层间剥离等问题,削弱了多层涂层的防护效果。未来应深入研究多层涂层失效的微观机制,优化设计界面过渡层,调节不同亚层的物性差异。通过优化组分选择、层间结合和亚层厚度等设计来调控界面应力分布,提高多层复合涂层的结构完整性和服役可靠性。

4)大尺寸和异型构件表面高质量涂层的制备工艺有待攻克。目前碳化物 UHTCs 抗烧蚀涂层制备工艺主要局限于实验室研究,要实现工程化应用就必须在深入理解涂层沉积/生长机制的基础上,优化现有工艺参数,开发新型涂层制备技术,实现不同尺度构件表面涂层的可控制备。同时,建立标准化的涂层性能评价和寿命预测体系,开展涂层在模拟实际热环境下的服役行为研究,为工程应用提供可靠的数据支撑。

参考文献:

- [1] LE V T, HA N S, GOO N S. Advanced sandwich structures for thermal protection systems in hypersonic vehicles: a review. *Composites Part B: Engineering*, 2021, **226**: 109301.
- [2] DING Y B, YUE X K, CHEN G S, *et al.* Review of control and guidance technology on hypersonic vehicle. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2022, **35**(7): 1.
- [3] ZHANG S L, LI X, ZUO J Y, *et al.* Research progress on active thermal protection for hypersonic vehicles. *Progress in Aerospace Sciences*, 2020, **119**: 100646.
- [4] YANG H S, LIANG H, GUO S G, *et al.* Research progress of hypersonic boundary layer transition control experiments. *Advances in Aerodynamics*, 2022, **4**(1): 18.
- [5] SZIROCZAK D, SMITH H. A review of design issues specific to hypersonic flight vehicles. *Progress in Aerospace Sciences*, 2016, **84**: 1.
- [6] UYANNA O, NAJAFI H. Thermal protection systems for space vehicles: a review on technology development, current challenges and future prospects. *Acta Astronautica*, 2020, **176**: 341.
- [7] INFED F, HANDRICK K, LANGE H, *et al.* Development of thermal protective seal for hot structure control surface actuator rod. *Acta Astronautica*, 2012, **70**: 122.
- [8] BOEHRK H, WEIHS H, ELSÄBER H. Hot structure flight data of a faceted atmospheric reentry thermal protection system. *International Journal of Aerospace Engineering*, 2019, **2019**(1): 9754739.
- [9] WANG R N, LI N, ZHANG J P, *et al.* Ablation behavior of sharp leading-edge C/C-ZrC-SiC composites using 3000 °C oxyacetylene torch. *Corrosion Science*, 2022, **206**: 110551.
- [10] ZHU S B, ZHANG G X, BAO Y L, *et al.* Progress in preparation and ablation resistance of ultra-high-temperature ceramics modified C/C composites for extreme environment. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2023, **62**(1): 20220276.
- [11] 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. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(1): 1.
- [12] YANG Y Z, YANG J L, FANG D N. Research progress on thermal protection materials and structures of hypersonic vehicles. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2008, **29**: 51.
- [13] XIE W, FU Q G, CHENG C Y, *et al.* Oxidation behavior of different La₂O₃-content modified SiC ceramic at 1700 °C. *Ceramics International*, 2021, **47**(8): 11560.
- [14] NI D W, CHENG Y, ZHANG J P, *et al.* Advances in ultra-high temperature ceramics, composites, and coatings. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11**(1): 1.
- [15] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environments. *Scripta Materialia*, 2017, **129**: 94.
- [16] WYATT B C, NEMANI S K, HILMAS G E, *et al.* Ultra-high temperature ceramics for extreme environments. *Nature Reviews Materials*, 2024, **9**: 773.
- [17] GOLLA B R, MUKHOPADHYAY A, BASU B, *et al.* Review on ultra-high temperature boride ceramics. *Progress in Materials Science*, 2020, **111**: 100651.
- [18] JOHANSSON L I. Electronic and structural properties of transition-metal carbide and nitride surfaces. *Surface Science Reports*, 1995, **21**(5/6): 177.
- [19] EDAMOTO K, OZAWA K, OTANI S. Interaction of oxygen with the polar HfC(111) surface: angle-resolved photoemission study. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 2003, **1**: 20.
- [20] VIÑES F, SOUSA C, LIU P, *et al.* A systematic density functional theory study of the electronic structure of bulk and (001) surface of transition-metals carbides. *Journal of Chemical Physics*, 2005, **122**(17): 174709.
- [21] YANG G L, ZHOU Y L, TAO X M, *et al.* Properties and self-adsorptions for ZrC low-index surfaces: a first-principles study. *Surface Science*, 2023, **727**: 122188.
- [22] BANDYOPADHYAY D, SHARMA R C, CHAKRABORTI N. The C-Hf-Ti system (carbon-hafnium-titanium). *Journal of Phase Equilibria*, 2000, **21**(6): 535.
- [23] WEINBERGER C R, THOMPSON G B. Review of phase stability in the group IVB and VB transition-metal carbides. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101**(10): 4401.
- [24] DAVEY T, CHEN Y. Vacancy ordering in substoichiometric zirconium carbide: a review. *International Journal of Ceramic Engineering & Science*, 2022, **4**(3): 134.
- [25] WANG Y, WEN B, JIAO X J, *et al.* The highest melting point material: searched by bayesian global optimization with deep potential molecular dynamics. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, **12**(4): 803.
- [26] NISAR A, HASSAN R, AGARWAL A, *et al.* Ultra-high temperature ceramics: aspiration to overcome challenges in thermal protection systems. *Ceramics International*, 2022, **48**(7): 8852.
- [27] DONG B X, YANG H Y, QIU F, *et al.* Design of TiC_x nanoparticles and their morphology manipulating mechanisms by stoichiometric ratios: experiment and first-principle calculation. *Materials & Design*, 2019, **181**: 107951.
- [28] BITTERMANN H, ROGL P. Critical assessment and thermodynamic calculation of the binary system hafnium-carbon (Hf-C). *Journal of Phase Equilibria*, 1997, **18**(4): 344.
- [29] ZHOU Y, WATTS J, LI C, *et al.* Vacancy ordering in zirconium carbide with different carbon contents. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**(14): 5814.
- [30] ZHOU Y, FAHRENHOLTZ W G, GRAHAM J, *et al.* From thermal conductive to thermal insulating: effect of carbon vacancy content on lattice thermal conductivity of ZrC_x. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, **82**: 105.
- [31] OPEKA M M, TALMY I G, WUCHINA E J, *et al.* Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, **19**(13/14): 2405.
- [32] YU X X, THOMPSON G B, WEINBERGER C R. Influence of carbon vacancy formation on the elastic constants and hardening mechanisms in transition metal carbides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35**(1): 95.
- [33] VINITSKII I M. Relation between the properties of monocarbides of groups IV–V transition metals and their carbon content. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1972, **11**(6): 488.
- [34] PAN Y. New insight into the effect of C concentration on the structural stability, elastic modulus, hardness and thermodynamic properties of NbC carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2024, **121**: 106676.
- [35] GUSEV A I. Effect of defectiveness of carbon sublattice on elastic properties and microstrains of disordered cubic tantalum carbide TaC_y. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2022, **103**: 105760.
- [36] NINO A, HIRABARA T, SUGIYAMA S, *et al.* Preparation and characterization of tantalum carbide (TaC) ceramics. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, **52**: 203.
- [37] SCITI D, GUICCIARDI S, NYGREN M. Densification and mechanical behavior of HfC and HfB₂ fabricated by spark plasma

- sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91**(5): 1433.
- [38] BALKO J, CSANÁDI T, SEDLÁK R, *et al.* Nanoindentation and tribology of VC, NbC and ZrC refractory carbides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37**(14): 4371.
- [39] BABAPOOR A, ASL M S, AHMADI Z, *et al.* Effects of spark plasma sintering temperature on densification, hardness and thermal conductivity of titanium carbide. *Ceramics International*, 2018, **44**(12): 14541.
- [40] ASL M S, AHMADI Z, NAMINI A S, *et al.* Spark plasma sintering of TiC–SiC_w ceramics. *Ceramics International*, 2019, **45**(16): 19808.
- [41] WANG X G, GUO W M, KAN Y M, *et al.* Densification behavior and properties of hot-pressed ZrC ceramics with Zr and graphite additives. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **31**(6): 1103.
- [42] LONG Y, JAVED A, CHEN J, *et al.* Phase composition, microstructure and mechanical properties of ZrC coatings produced by chemical vapor deposition. *Ceramics International*, 2014, **40**(1): 707.
- [43] SCITI D, GUICCIARDI S, NYGREN M. Spark plasma sintering and mechanical behaviour of ZrC-based composites. *Scripta Materialia*, 2008, **59**(6): 638.
- [44] SMITH C J, YU X X, GUO Q, *et al.* Phase, hardness, and deformation slip behavior in mixed Hf_xTa_{1-x}C. *Acta Materialia*, 2018, **145**: 142.
- [45] LIU Y Z, JIANG Y H, ZHOU R, *et al.* First principles study the stability and mechanical properties of MC (M=Ti, V, Zr, Nb, Hf and Ta) compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **582**: 500.
- [46] CEDILLOS-BARRAZA O, GRASSO S, AL NASIRI N, *et al.* Sintering behaviour, solid solution formation and characterisation of TaC, HfC and TaC–HfC fabricated by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**(7): 1539.
- [47] ZHANG C, GUPTA A, SEAL S, *et al.* Solid solution synthesis of tantalum carbide-hafnium carbide by spark plasma sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100**(5): 1853.
- [48] XU H Y, LI Y J, YANG J H, *et al.* Microstructure evolution of ultra-fine grained HfC ceramics with high hardness sintered under ultrahigh pressure by plastic deformation densification mechanism. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2024, **118**: 106425.
- [49] LI H, MA S L, CHEN L X, *et al.* Carbon-deficient titanium carbide with highly enhanced hardness. *Frontiers in Physics*, 2020, **8**: 364.
- [50] ENDO H, UEKI M, KUBO H. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed SiC–TiC composites. *Journal of Materials Science*, 1991, **26**(14): 3769.
- [51] KORKLAN N, HILMAS G E, FAHRENHOLTZ W G. Processing and room temperature mechanical properties of a zirconium carbide ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, **104**(1): 413.
- [52] CAI X L, ZHONG L S, WANG J F, *et al.* Microstructure and hardness of NbC coating produced *in situ*. *Advanced Materials Research*, 2015, **1120–1121**: 745.
- [53] NINO A, TANAKA A, SUGIYAMA S, *et al.* Indentation size effect for the hardness of refractory carbides. *Materials Transactions*, 2010, **51**(9): 1621.
- [54] WOYDT M, MOHRBACHER H. The tribological and mechanical properties of niobium carbides (NbC) bonded with cobalt or Fe₃Al. *Wear*, 2014, **321**: 1.
- [55] ZHAO X Y, TOGARU M, GUO Q Y, *et al.* Carbon influence on fracture toughness of niobium carbides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(16): 5167.
- [56] DEMIRSKYI D, NISHIMURA T, SUZUKI T S, *et al.* Consolidation and high-temperature properties of ceramics in the TaC–NbC system. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, **105**(12): 7567.
- [57] CHENG L X, XIE Z P, LIU G W, *et al.* Densification and mechanical properties of TiC by SPS-effects of holding time, sintering temperature and pressure condition. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, **32**(12): 3399.
- [58] TEBER A, SCHOENSTEIN F, TÊTARD F, *et al.* Effect of SPS process sintering on the microstructure and mechanical properties of nanocrystalline TiC for tools application. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, **30**(1): 64.
- [59] CHENG L X, XIE Z P, LIU G W. Spark plasma sintering of TiC-based composites toughened by submicron SiC particles. *Ceramics International*, 2013, **39**(5): 5077.
- [60] HUO S J, WANG Y J, YAO M Y, *et al.* Novel TiC-based composites with enhanced mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(11): 5466.
- [61] WANG X F, WANG X G, YANG Q Q, *et al.* High-strength medium-entropy (Ti, Zr, Hf)C ceramics up to 1800 °C. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, **104**(6): 2436.
- [62] DEMIRSKYI D, VASYLKIV O, YOSHIMI K. High-temperature deformation in bulk polycrystalline hafnium carbide consolidated using spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(15): 7442.
- [63] LIU J X, KAN Y M, ZHANG G J. Pressureless sintering of tantalum carbide ceramics without additives. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **93**(2): 370.
- [64] SCHWIND E C, REECE M J, CASTLE E, *et al.* Thermal and electrical properties of a high entropy carbide (Ta, Hf, Nb, Zr) at elevated temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, **105**(6): 4426.
- [65] BRUNE P M, HILMAS G E, FAHRENHOLTZ W G, *et al.* Thermal and electrical properties of single-phase high entropy carbide ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2024, **107**(9): 5893.
- [66] YAN N N, ZHANG J P, LIU T Y, *et al.* One-step preparation and ablation behavior of ZrC–SiC–Si coating for nose-shaped ZrC/C composites with gradient pore structure by vapor silicon infiltration. *Corrosion Science*, 2022, **206**: 110505.
- [67] ZHUANG L, FU Q G. Bonding strength, thermal shock and oxidation resistance of interlocking (Zr, Hf)C–SiC/SiC double-layer coating for C/C composites. *Surface and Coatings Technology*, 2017, **315**: 436.
- [68] TIAN X F, SHI X H, YANG L, *et al.* Preparation and ablation properties of SiC nanowire-reinforced ZrC–SiC coating-matrix integrated C/C composites. *Ceramics International*, 2021, **47**(22): 31251.
- [69] CHEN H, ZHANG Y L, LI Z L, *et al.* Ultra-high temperature ablation behavior of CVD–Hf₅TaC₆ solid solution ceramic coating for C/C composites: experiment and first-principle calculation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **965**: 171486.
- [70] CHU Y H, LI H J, WANG Y J, *et al.* Microstructure and mechanical properties of ultrafine bamboo-shaped SiC rod-reinforced HfC ceramic coating. *Surface and Coatings Technology*, 2013, **235**: 577.
- [71] REN J C, ZHANG Y L, FU Y Q, *et al.* Influence of HfC nanowires on the growth behavior, microstructure and ablation resistance of CVD–HfC coating. *Ceramics International*, 2019, **45**(5): 5321.
- [72] TONG M D, FU Q G, HU D, *et al.* Improvement of ablation resistance of CVD–HfC/SiC coating on hemisphere shaped C/C

- composites by introducing diffusion interface. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(7): 4067.
- [73] YANG Y, LI K Z, ZHAO Z G, *et al.* Deposition and ablation resistance of HfC-based coatings prepared on SiC-coated C/C composites by supersonic atmospheric plasma spraying. *Advances in Applied Ceramics*, 2016, **115**(8): 473.
- [74] REN J C, ZHANG Y L, FU Y Q, *et al.* Effects of the second phase on the microstructure and ablation resistance of HfC coating on C/C composites. *Surface and Coatings Technology*, 2018, **344**: 250.
- [75] FENG G H, LI H J, YAO X Y, *et al.* Mechanical properties and ablation resistance of La₂O₃-modified HfC-SiC coating for SiC-coated C/C composites. *Corrosion Science*, 2021, **182**: 109259.
- [76] KIM H S, KANG B R, CHOI S M. Fabrication and characteristics of a HfC/TiC multilayer coating by a vacuum plasma spray process to protect C/C composites against oxidation. *Corrosion Science*, 2021, **178**: 109068.
- [77] ZHANG Y Y, SUN J, GUO L X, *et al.* Ablation behavior under oxyacetylene torch of ZrC coating modified by SiC/TaC nanocomposites. *Corrosion Science*, 2022, **205**: 110423.
- [78] TONG M D, FU Q G, ZHOU L, *et al.* Ablation behavior of a novel HfC-SiC gradient coating fabricated by a facile one-step chemical vapor co-deposition. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(13): 4346.
- [79] LI B, LI H J, YAO X Y, *et al.* Preparation and ablation resistance of ZrC nanowires-reinforced CVD-ZrC coating on sharp leading edge C/C composites. *Applied Surface Science*, 2022, **584**: 152617.
- [80] SUN L Z, YUAN G W, GAO L B, *et al.* Chemical vapour deposition. *Nature Reviews Methods Primers*, 2021, **1**(1): 5.
- [81] MA X, CHEN S A, MEI M, *et al.* Influence of total pressure on the microstructures and growth mechanism of ZrC coatings prepared by chemical vapor deposition from the Zr-Br₂-C₃H₆-H₂-Ar system. *Ceramics International*, 2017, **43**(4): 3501.
- [82] DOYLE P, LOPEZ-HONORATO E, VASUDEVAMURTHY G, *et al.* Characterization of fluidized bed chemical vapor deposition ZrC coatings on PyC/YSZ kernels deposited under differing conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 2024, **594**: 155019.
- [83] YEO S, YOO S J, LEE H, *et al.* Ar-ion- and electron-irradiated ZrC layers in ZrC-SiC-coated surrogate TRISO fuel particles. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44**(5): 2730.
- [84] AIHARA J, UETA S, YASUDA A, *et al.* Effect of heat treatment on TEM microstructures of zirconium carbide coating layer in fuel particle for advanced high temperature gas cooled reactor. *Materials Transactions*, 2009, **50**(11): 2631.
- [85] WAGNER P, WAHMAN L A, WHITE R W, *et al.* Factors influencing the chemical vapor deposition of ZrC. *Journal of Nuclear Materials*, 1976, **62**(2/3): 221.
- [86] HAUBNER R. The history of hard CVD coatings for tool applications at the University of Technology Vienna. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, **41**: 22.
- [87] TONG M D, FU Q G, LIANG M Y, *et al.* Effect of PyC-SiC double-layer interface on ablation behaviour of impacted CVD-SiC_{nws}/HfC coating. *Corrosion Science*, 2021, **191**: 109741.
- [88] TONG M D, DING J H, LI N, *et al.* Effect of SiC_{nws}@BN core shell upon impact-ablation performance of HfC coating on C/C composites. *Corrosion Science*, 2022, **209**: 110707.
- [89] KONG J A, ZHANG Y L, WANG H H, *et al.* Sublayer design and ablation resistance of CVD-TaC alternate coatings with different crystallite morphologies for C/C composites. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, **141**: 1.
- [90] WANG Y, DOU Q, YANG J, *et al.* Residual stress and ablation behavior of CVD TaC coatings on graphite. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, **277**: 125627.
- [91] YANG X, CHENG X Y, LIU R Z, *et al.* Preparation and high temperature performance of NbC layer in TRISO particles. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42**(15): 6889.
- [92] LIU X L, DAI Y, WANG Z J, *et al.* Research progress on tantalum carbide coatings on carbon materials. *New Carbon Materials*, 2021, **36**(6): 1049.
- [93] PRETORIUS J A, MALHERBE J B. Graphite phases in chemical vapour deposited grown ZrC/graphite layers. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2021, **477**(2248): 20200784.
- [94] DENG J L, LU B F, HU K Y, *et al.* Thermodynamics equilibrium analysis on the chemical vapor deposition of HfC as coatings for ceramic matrix composites with HfCl₄(x=2-4)-C₃H₄(CH₄, C₂H₄ and C₃H₆)-H₂-Ar system. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2019, **2**(1): 102.
- [95] SONG M, YANG Y F, XIANG M Q, *et al.* Synthesis of nano-sized TiC powders by designing chemical vapor deposition system in a fluidized bed reactor. *Powder Technology*, 2021, **380**: 256.
- [96] CHEN Z K, XIONG X, HUANG B Y, *et al.* Phase composition and morphology of TaC coating on carbon fibers by chemical vapor infiltration. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(23): 8248.
- [97] PARK J H, JUNG C H, KIM D J, *et al.* Effect of H₂ dilution gas on the growth of ZrC during low pressure chemical vapor deposition in the ZrCl₄-CH₄-Ar system. *Surface and Coatings Technology*, 2008, **203**(1/2): 87.
- [98] WANG Y L, LI Z H, XIONG X, *et al.* Action mechanism of hydrogen gas on deposition of HfC coating using HfCl₄-CH₄-H₂-Ar system. *Applied Surface Science*, 2016, **390**: 903.
- [99] BIIRA S, CROUSE P L, BISSETT H, *et al.* The role of ZrCl₄ partial pressure on the growth characteristics of chemical vapour deposited ZrC layers. *Ceramics International*, 2017, **43**(17): 15133.
- [100] KIM D, KO M J, PARK J Y, *et al.* Influence of free carbon on the characteristics of ZrC and deposition of near-stoichiometric ZrC in TRISO coated particle fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, **451**(1/2/3): 97.
- [101] YANG X, ZHANG F, YOU Y, *et al.* Growth process and mechanism of SiC layer deposited by CVD method at normal atmosphere. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(15): 4495.
- [102] BLOCHER J M. Structure/property/process relationships in chemical vapor deposition CVD. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1974, **11**(4): 680.
- [103] CHEN Z K, XIONG X, LONG Y. Influence of TaCl₅ partial pressure on texture structure of TaC coating deposited by chemical vapor deposition. *Applied Surface Science*, 2011, **257**(9): 4044.
- [104] KONG J A, ZHANG Y L, CHEN G H, *et al.* Ablation behavior of CVD-TaC coatings with different crystal structures for C/C composites under oxyacetylene flame. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42**(15): 6898.
- [105] MA X, LI Y, MEI M, *et al.* Effect of deposition time on microstructures and growth behavior of ZrC coatings prepared by low pressure chemical vapor deposition with the Br₂-Zr-C₃H₆-H₂-Ar System. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, 2017, **32**(2): 284.
- [106] REN J C, ZHANG Y L, LI J H, *et al.* Effects of deposition temperature and time on HfC nanowires synthesized by CVD on SiC-coated C/C composites. *Ceramics International*, 2016, **42**(5): 5623.
- [107] CHEN H, ZHANG Y L, FU Y Q, *et al.* (Hf_{0.5}Ta_{0.5})C ultra-high temperature ceramic solid solution nanowires. *Journal of Materials*

- Science & Technology*, 2023, **147**: 91.
- [108] CHEN H, ZHANG Y L, FU Y Q, *et al.* Single-phase ($\text{Hf}_{0.84}\text{Ta}_{0.16}$)C solid solution nanowires growth via catalyst-assisted chemical vapor deposition. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, **106**(1): 689.
- [109] LAMM B W, MCMURRAY J W, CAKMAK E, *et al.* Leveraging computational thermodynamics to guide SiC-ZrC chemical vapor deposition process development. *Surface and Coatings Technology*, 2022, **444**: 128672.
- [110] ZHANG J, ZHANG Y L, FU Y Q, *et al.* Preparation and ablation behavior of HfC-SiC co-deposited coatings with different proportions. *Corrosion Science*, 2021, **192**: 109853.
- [111] REN J C, FENG E R, ZHANG Y L, *et al.* Influences of deposition temperature, gas flow rate and ZrC content on the microstructure and anti-ablation performance of CVD-HfC-ZrC coating. *Ceramics International*, 2021, **47**(1): 556.
- [112] REN J C, FENG E R, ZHANG Y L, *et al.* Microstructure and anti-ablation performance of HfC-TaC and HfC-ZrC coatings synthesized by CVD on C/C composites. *Ceramics International*, 2020, **46**(8): 10147.
- [113] ZHANG J, ZHANG Y L, FU Y Q, *et al.* Long-time ablation behavior of the multilayer alternating CVD-(SiC/HfC)₃ coating for carbon/carbon composites. *Corrosion Science*, 2021, **189**: 109586.
- [114] LI B, LI H J, YAO X Y, *et al.* Ablation behavior of (ZrC/SiC)₃ alternate coating prepared on sharp leading edge C/C composites by CVD. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, **115**: 129.
- [115] KONG J A, ZHANG Y L, GAI W H, *et al.* Influence of sublayer number on the ablative behaviors and synergistic effect of CVD-TaC/SiC alternate coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44**(1): 68.
- [116] LYNAM A, ROMERO A R, XU F, *et al.* Thermal spraying of ultra-high temperature ceramics: a review on processing routes and performance. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2022, **31**(4): 745.
- [117] SUN X L, ZHANG J K, PAN W G, *et al.* Research progress in surface strengthening technology of carbide-based coating. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **905**: 164062.
- [118] CUI Y H, ZHANG Q, SHAO Y X, *et al.* Microstructure and properties of *in-situ* ZrB₂-ZrC composite coatings by plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 2021, **409**: 126846.
- [119] LIU S H, TRELLES J P, LI C J, *et al.* A review and progress of multiphase flows in atmospheric and low pressure plasma spray advanced coating. *Materials Today Physics*, 2022, **27**: 100832.
- [120] LASHMI P G, ANANTHAPADMANABHAN P V, UNNIKRISHNAN G, *et al.* Present status and future prospects of plasma sprayed multilayered thermal barrier coating systems. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**(8): 2731.
- [121] HEIMANN R B. The nature of plasma spraying. *Coatings*, 2023, **13**(3): 622.
- [122] VARDELLE A, MOREAU C, THEMELIS N J, *et al.* A perspective on plasma spray technology. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2015, **35**(3): 491.
- [123] FAUCHAIS P, VARDELLE A M. Thermal sprayed coatings used against corrosion and corrosive wear//JAZI H S. Advanced plasma spray applications. Rijeka: InTech, 2012: 34448.
- [124] LIU M J, ZHANG G, LU Y H, *et al.* Plasma spray-physical vapor deposition toward advanced thermal barrier coatings: a review. *Rare Metals*, 2020, **39**(5): 479.
- [125] HONG D, NIUB Y R, LI H, *et al.* Comparison of microstructure and tribological properties of plasma-sprayed TiN, TiC and TiB₂ coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2019, **374**: 181.
- [126] YOO H I, KIM H S, HONG B G, *et al.* Hafnium carbide protective layer coatings on carbon/carbon composites deposited with a vacuum plasma spray coating method. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**(7): 1581.
- [127] FENG G H, LI H J, YAO X Y, *et al.* Ablation behavior of ZrC and ZrO₂ coatings on SiC coated C/C composites under oxyacetylene torch with different heat fluxes. *Ceramics International*, 2021, **47**(15): 21721.
- [128] FENG G H, LI H J, YAO X Y, *et al.* Ablation resistance of TaC-modified HfC coating prepared by supersonic plasma spraying for SiC-coated carbon/carbon composites. *Ceramics International*, 2019, **45**(14): 17936.
- [129] WANG Y J, LI H J, FU Q G, *et al.* Ablation behaviour of a TaC coating on SiC coated C/C composites at different temperatures. *Ceramics International*, 2013, **39**(1): 359.
- [130] HE R X, LI K Z, GU S Y, *et al.* Comparing ablation properties of NbC and NbC-25 mol.% ZrC coating on SiC-coated C/C composites. *Ceramics International*, 2020, **46**(6): 7055.
- [131] HU C, GE X L, NIU Y R, *et al.* Influence of oxidation behavior of feedstock on microstructure and ablation resistance of plasma-sprayed zirconium carbide coating. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2015, **24**(7): 1302.
- [132] LI W, WANG L, YANG Y, *et al.* Microstructure and properties of niobium carbide composite coatings prepared by plasma spraying. *Ceramics International*, 2021, **47**(23): 33338.
- [133] PU H, NIU Y R, HU C, *et al.* Ablation of vacuum plasma sprayed TaC-based composite coatings. *Ceramics International*, 2015, **41**(9): 11387.
- [134] HE R X, LI K Z, LIU L Q. Solubility, crystal growth, and film-formation mechanism of NbC-modified ZrC coating under oxyacetylene flame. *Applied Surface Science*, 2023, **625**: 157123.
- [135] LI J C, ZHANG Y L, LV J S, *et al.* Sealing role of Ti-rich phase in HfC-ZrC-TiC coating for C/C composites during ablation above 2100 °C. *Corrosion Science*, 2022, **205**: 110474.
- [136] LUO X, YANG X, HUANG Q Z, *et al.* Ablative property and mechanism of ZrC-TaC/ZrC-SiC coatings on C/C composites under different heat fluxes. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2021, **30**(6): 1582.
- [137] FENG G H, LI H J, YAO X Y, *et al.* Ablation resistance of HfC-TaC/HfC-SiC alternate coating for SiC-coated carbon/carbon composites under cyclic ablation. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(6): 3207.
- [138] YANG Y, LI K Z, ZHAO C. Ablation mechanism and morphology evolution of the HfC-SiC coating for C/C composites deposited by supersonic atmospheric plasma spraying. *Advanced Composites Letters*, 2019, **28**: 1.
- [139] SHAO Y X, YANG Y, LI K R, *et al.* Reactive synthesis of ZrC-ZrSi₂ composite coating by atmospheric plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 2022, **450**: 128976.
- [140] SHUAI K, ZHANG Y L, FU Y Q, *et al.* MoSi₂-HfC-TaC-HfC multi-phase coatings synthesized by supersonic atmospheric plasma spraying for C/C composites against ablation. *Corrosion Science*, 2021, **193**: 109884.
- [141] FENG G H, YU Y L, YAO X Y, *et al.* Nanosized Hf₆Ta₂O₁₇ particles reinforced HfC ceramic coating for high temperature applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**(8): 3043.
- [142] PAN X H, NIU Y R, LIU T, *et al.* Ablation resistance and mechanism of ZrC-SiC-Yb₂O₃ ternary composite coatings fabricated by vacuum plasma spray. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(13): 3604.

- [143] JIA Y J, LI H J, YAO X Y, *et al.* Long-time ablation protection of carbon/carbon composites with different-La₂O₃-content modified ZrC coating. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38(4)**: 1046.
- [144] HUO C X, ZHOU L, GUO L J, *et al.* Effect of the Al₂O₃ additive on the high temperature ablation behavior of the ZrC-ZrO₂ coating for SiC-coated carbon/carbon composites. *Ceramics International*, 2019, **45(17)**: 23180.
- [145] JIA Y J, LI H J, FU Q G, *et al.* Ablation resistance of supersonic-atmosphere-plasma-spraying ZrC coating doped with ZrO₂ for SiC-coated carbon/carbon composites. *Corrosion Science*, 2017, **123**: 40.
- [146] YANG Y, LI K Z, LIU G X, *et al.* Ablation mechanism of HfC-HfO₂ protective coating for SiC-coated C/C composites in an oxyacetylene torch environment. *Journal of Materials Science & Technology*, 2017, **33(10)**: 1195.
- [147] HU D, FU Q G, DONG Z J, *et al.* Design of ablation resistant Zr-Ta-O-C composite coating for service above 2400 °C. *Corrosion Science*, 2022, **200**: 110221.
- [148] LI Y Y, LIU Y C, GUO C, *et al.* Ablation resistance of ZrC-based composite coating with multi-layer structure for carbon/carbon composites above 2200 °C. *Corrosion Science*, 2022, **207**: 110600.
- [149] LIU H Z, YANG X, FANG C Q, *et al.* Ablation resistance and mechanism of SiC/ZrC-ZrB₂ double layer coating for C/C composites under plasma flame. *Journal of Central South University*, 2020, **27(9)**: 2538.
- [150] ZHANG P, FU Q G, LIU B, *et al.* Development of SiC-ZrC-based ultra-high temperature ceramic coatings via composite method of polymer precursor pyrolysis plus gaseous reactive infiltration. *Surface and Coatings Technology*, 2022, **431**: 127996.
- [151] SHI A H, YANG X, FANG C Q, *et al.* Mechanical and ablative properties improvement of HfC-SiC coatings upon introduction of TiC. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42(12)**: 4735.
- [152] SCITI D, VINCI A, ZOLI L, *et al.* Propulsion tests on ultra-high-temperature ceramic matrix composites for reusable rocket nozzles. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, **12(7)**: 1345.
- [153] ZHANG J, ZHANG Y L, ZHANG T, *et al.* Cyclic ablation behavior and microstructure evolution of multi-layer coating on C/C composites under oxyacetylene torch. *Ceramics International*, 2022, **48(15)**: 21709.
- [154] LEE S, PARK G, KIM J G, *et al.* Evaluation system for ablative material in a high-temperature torch. *International Journal of Aeronautical and Space Sciences*, 2019, **20(3)**: 620.
- [155] ZHANG J, ZHANG Y L, CHEN R C, *et al.* Effect of microstructure on the ablation behavior and mechanical properties of CVD-HfC coating. *Corrosion Science*, 2021, **192**: 109815.
- [156] WANG Y L, XIONG X, ZHAO X J, *et al.* Structural evolution and ablation mechanism of a hafnium carbide coating on a C/C composite in an oxyacetylene torch environment. *Corrosion Science*, 2012, **61**: 156.
- [157] WANG S L, LI K Z, LI H J, *et al.* Structure evolution and ablation behavior of ZrC coating on C/C composites under single and cyclic oxyacetylene torch environment. *Ceramics International*, 2014, **40(10)**: 16003.
- [158] SUN W, XIONG X, HUANG B Y, *et al.* ZrC ablation protective coating for carbon/carbon composites. *Carbon*, 2009, **47(14)**: 3368.
- [159] PAN X H, NIU Y R, LIU T, *et al.* Ablation behaviors of ZrC-TiC coatings prepared by vacuum plasma spray: above 2000 °C. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39(11)**: 3292.
- [160] HE R X, LI K Z, ZHANG W H, *et al.* Film-forming investigation of NbC-modified HfC coating based on oxyacetylene ablation and argon-atmosphere heating above 2000 °C. *Corrosion Science*, 2023, **220**: 111303.
- [161] TAN Z Y, GUO J W, ZHU W. Ablation resistance of HfC-TaC-Hf₆Ta₂O₁₇ composite coatings prepared by vacuum plasma spraying. *Corrosion Science*, 2023, **221**: 111368.
- [162] FENG G H, YAO X Y, YU Y L, *et al.* Synthesis and performance characterization of hafnium-based multilayer coating applied over carbon/carbon composites with sharp leading edge. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, **153**: 254.
- [163] HU D, FU Q G, TONG M D, *et al.* Multiple cyclic ablation behaviors of multilayer ZrC-TaC coating with ZrC-SiC interface layer. *Corrosion Science*, 2022, **200**: 110215.
- [164] QIAN W Q, HE K F, ZHOU Y. Estimation of surface heat flux for ablation and charring of thermal protection material. *Heat and Mass Transfer*, 2016, **52(7)**: 1275.
- [165] CHEN Z Z, WANG H X, LI C R, *et al.* Oxyacetylene ablation of (Hf_{0.2}Ti_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2})C at 1350–2050 °C. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43(6)**: 2700.
- [166] ZHANG H, HU B T, DAI B, *et al.* Excellent ablation resistance of Ti₃AlC₂ ceramics up to 1900 °C in nitrogen plasma flame. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44(3)**: 1436.
- [167] MILLER-OANA M, NEFF P, VALDEZ M, *et al.* Oxidation behavior of aerospace materials in high enthalpy flows using an oxyacetylene torch facility. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, **98(4)**: 1300.
- [168] WANG S L, LI K Z, LI H J, *et al.* Ablation behavior of CVD-ZrC coating under oxyacetylene torch environment with different heat fluxes. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, **48**: 108.
- [169] JIA Y J, LI H J, SUN J J, *et al.* Ablation resistance of SiC-modified ZrC coating prepared by SAPS for SiC-coated carbon/carbon composites. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2017, **14(3)**: 331.
- [170] HU D, FU Q G, LI X X, *et al.* Discussion on structural parameters of the multilayer ZrC/TaC coatings based on stress analysis and ablation behaviors. *Surface and Coatings Technology*, 2022, **435**: 128243.
- [171] JIA Y J, LI H J, FU Q G, *et al.* A ZrC-SiC/ZrC-LaB₆/ZrC multilayer ablation resistance coating for SiC-coated carbon/carbon composites. *Surface and Coatings Technology*, 2017, **309**: 545.
- [172] ZHANG X M, ZHANG Y Y, GUO L X, *et al.* Ablation resistance of ZrC coating modified by polymer-derived SiHfOC ceramic microspheres at ultrahigh temperature. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, **182**: 119.
- [173] LI J C, ZHAO J H, LI T, *et al.* Microstructure evolution and phase interface characterization in anti-ablation (Hf_{1/4}Zr_{1/4}Ta_{1/4}Ti_{1/4})C-coated C/C composites. *Composites Part B: Engineering*, 2024, **281**: 111569.
- [174] FENG G H, CHEN L, YAO X Y, *et al.* Design and characterization of zirconium-based multilayer coating for carbon/carbon composites against oxyacetylene ablation. *Corrosion Science*, 2021, **192**: 109785.