

引用格式: 强新发, 董茂恒, 陈翔宇, 等. 碳化硅陶瓷涂层在碳/碳复合材料表面应用的研究进展[J]. 中国材料进展, 2025, 44(12): 1100-1109.

QIANG X F, DONG M H, CHEN X Y, *et al.* Research Progress on the Application of SiC Ceramic Coatings on C/C Composites[J]. Materials China, 2025, 44(12): 1100-1109.

# 碳化硅陶瓷涂层在碳/碳复合材料表面应用的研究进展

强新发, 董茂恒, 陈翔宇, 连金宇, 吴超

(南京工程学院 江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室, 江苏 南京 211167)

**摘要:** 碳/碳复合材料以其优异的力学性能、高温稳定性及轻质高强特性, 在航空航天、汽车、能源和国防等关键领域具有广阔的应用前景。然而, 其在高温氧化环境中的易氧化性限制了其广泛应用。为突破这一瓶颈, 研究人员致力于探索多种表面防护策略。其中, 硅基陶瓷涂层尤其是碳化硅涂层凭借其突出的化学稳定性、抗氧化性能及成本效益优势, 成为当前研究热点。目前, 碳化硅涂层的主要制备技术包括化学气相沉积、包埋渗、气态硅渗透和热喷涂法。系统综述了上述4种方法制备碳/碳复合材料表面碳化硅涂层的研究进展, 并对未来发展趋势进行展望。

**关键词:** 碳/碳复合材料; 碳化硅涂层; 化学气相沉积; 包埋; 气态硅渗透; 热喷涂

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2025)12-1100-10

## Research Progress on the Application of SiC Ceramic Coatings on C/C Composites

QIANG Xinfa, DONG Maoheng, CHEN Xiangyu, LIAN Jinyu, WU Chao

(Jiangsu Key Laboratory of Advanced Structural Materials and Application Technology, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

**Abstract:** Carbon/carbon (C/C) composites exhibit extensive application prospects in critical fields such as aerospace, automotive, energy and national defense due to their excellent mechanical properties, high-temperature stability and light-weight/high-strength characteristics. However, their susceptibility to oxidation in high-temperature oxidizing environments significantly limits their broader application. To overcome this bottleneck, researchers are actively exploring various surface protection strategies. Notably, silicon-based ceramic coatings, particularly silicon carbide (SiC) coatings, have emerged as a prominent research focus owing to their outstanding chemical stability, superior oxidation resistance and cost-effectiveness. Current primary preparation techniques for SiC coatings include chemical vapor deposition (CVD), pack cementation (PC), gas silicon infiltration (GSI) and thermal spraying. This paper comprehensively reviews the research progress of these four methods for SiC coatings on C/C composites and discusses future development trends.

**Key words:** C/C composites; SiC coating; CVD; PC; GSI; thermal spraying

## 1 前言

碳/碳(carbon/carbon, C/C)复合材料凭借其出色的

力学性能和卓越的比强度, 在高超声速飞行器、火箭喷管以及飞机制动系统等领域中脱颖而出, 被视为极具潜力的结构材料之一<sup>[1-8]</sup>。然而, 这种材料存在一个致命弱点: 当暴露于温度超过400℃的富氧环境中时, 它会迅速发生氧化并伴随显著的重量损失, 从而引发严重的结构性能衰退问题<sup>[9-11]</sup>。为克服高温氧化对C/C复合材料应用的限制, 研究人员探索了基体改性与抗氧化涂层法两大策略。尽管基体改性能在一定程度上优化碳基材料的性能, 但往往伴随其他性能的牺牲, 且难以全面阻

收稿日期: 2024-11-04 修回日期: 2025-08-03

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(52204372);  
南京工程学院创新基金面上项目(CKJB202201)

第一作者: 强新发, 男, 1985年生, 副教授,  
Email: qiangxinfa@njit.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202411003

断氧化性气氛的渗透。相比之下, 抗氧化涂层法通过在材料表面施加高熔点陶瓷涂层, 构筑起一道坚实的屏障, 有效隔绝氧气触及基体, 成为业界公认的、更为高效且持久的抗氧化解决方案。其中以 SiC 涂层应用最为广泛, 主要得益于其与 C/C 复合材料之间优异的物理和化学相容性, 并且还具有优异的抗氧化性能等优点, 确保了涂层的长期稳定性和保护效果<sup>[12-15]</sup>。

在制备 SiC 涂层的过程中, 科研人员采用了多种技

术, 包括化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD)<sup>[16]</sup>、包埋法 (pack cementation, PC)<sup>[16]</sup>、气态硅渗透法 (gas silicon infiltration, GSI)<sup>[17]</sup> 和热喷涂法等<sup>[18]</sup> (图 1)。这些方法各具特点, 适用于不同的应用场景。本文系统综述了上述 4 种方法在 SiC 涂层沉积速率、热疲劳性能、抗氧化能力及涂层/基体结合强度等方面的研究进展, 并展望了 SiC 涂层在高温环境 (如航空航天、国防等领域) 的应用前景与发展趋势。

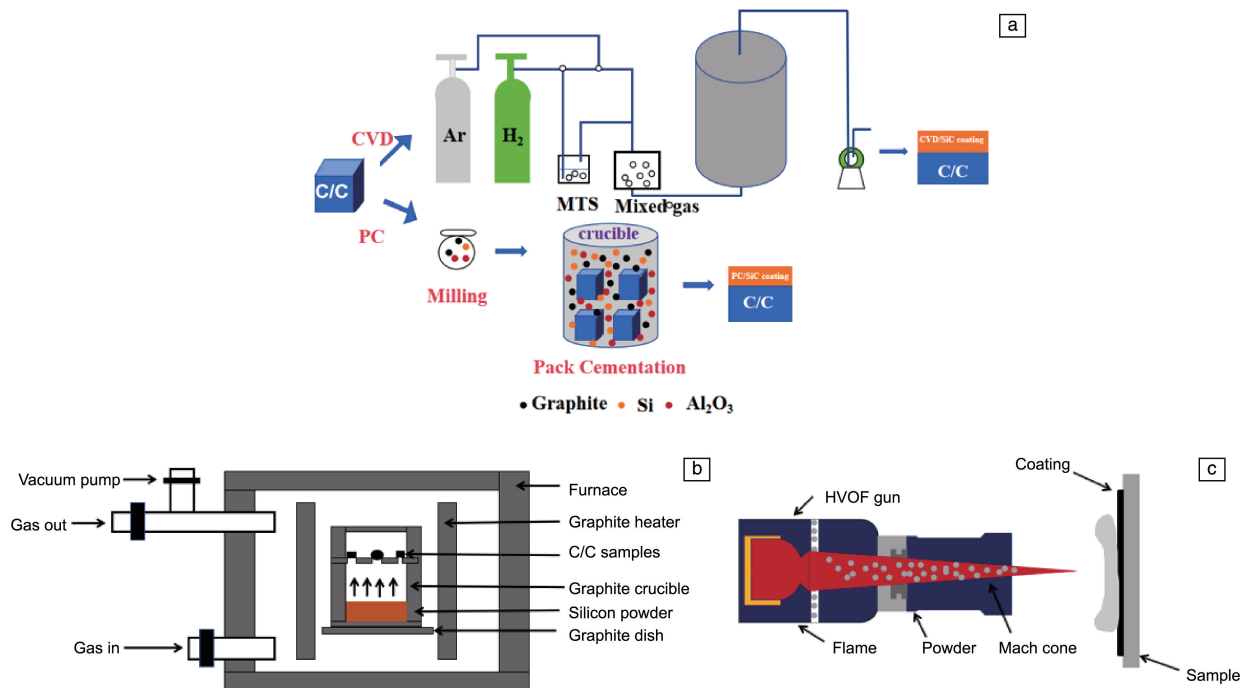


图 1 不同方法制备 SiC 涂层的原理示意图: (a) 化学气相沉积法和包埋法<sup>[16]</sup>; (b) 气态硅渗透法<sup>[17]</sup>; (c) 热喷涂法<sup>[18]</sup>

Fig. 1 Principles schematics of different methods to prepare SiC coatings: (a) chemical vapor deposition (CVD) and pack cementation (PC)<sup>[16]</sup>; (b) gas silicon infiltration (GSI)<sup>[17]</sup>; (c) thermal spraying method<sup>[18]</sup>

## 2 化学气相沉积法

在 SiC 涂层的诸多制备方法中, CVD 技术占据着举足轻重的地位。此工艺首先要准备所需的气体源, 随后将其导入反应室内, 在调控的条件下促使气体发生化学反应, 最终在基材表面沉积出 SiC 薄膜。在 CVD 过程中, 使用的前驱体一般包括甲基三氯硅烷 (MTS)、甲基硅烷 (MS)、聚硅乙烯 (PSE) 和六甲基二硅氮烷 (HMD-SN)。张长瑞等<sup>[19]</sup>以 MTS 为前驱体, 采用低压 CVD 技术成功制备了 SiC 涂层, 并通过电子显微镜深入剖析了其表面微观结构。实验结果 (图 2) 显示, 沉积温度在 950~1100 °C 时, SiC 涂层表面相对光滑, 几乎看不到单个的 SiC 晶体颗粒, 涂层致密; 沉积温度在 1150~1300 °C 时, SiC 晶粒呈现出有序的生长趋势, 形成独特的条状排列, 且涂层表面伴有球状与瘤状结构。Hu 等<sup>[20]</sup>以

聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 为前驱体, 在石墨表面采用 CVD 法在不同沉积温度下制备了 SiC 涂层。实验结果表明, 在 1000 °C 以下, 用 PDMS 作前驱体制备 SiC 涂层时沉积速率高达 120 μm/h, 远优于 MTS 作前驱体的 50 μm/h, 体现了 PDMS 在效率上的优势。经 2300 °C、80 s 等离子体烧蚀后, SiC 涂层的质量烧蚀速率和线烧蚀速率分别为 0.0096 mg/s 和 0.3750 μm/s, 表明该涂层具有良好的抗烧蚀性能。为了降低腐蚀性化学气体 (例如氯化物) 的产生, Sato 等<sup>[21]</sup>在 1200~1500 °C 的衬底温度范围内, 采用 PSE 作为单一前驱体, 在冷壁卧式反应器内进行了 SiC 涂层的 CVD 法制备。研究结果显示, 随着衬底温度的逐渐升高, 沉积效率呈现下降趋势。具体而言, 在更高的衬底温度下, 气相中可能更容易发生粉末形成等副反应。Lou 等<sup>[22]</sup>还选用 HMD-SN 作为前驱体, 同样采用低压 CVD 法, 在不同温度梯度下制备

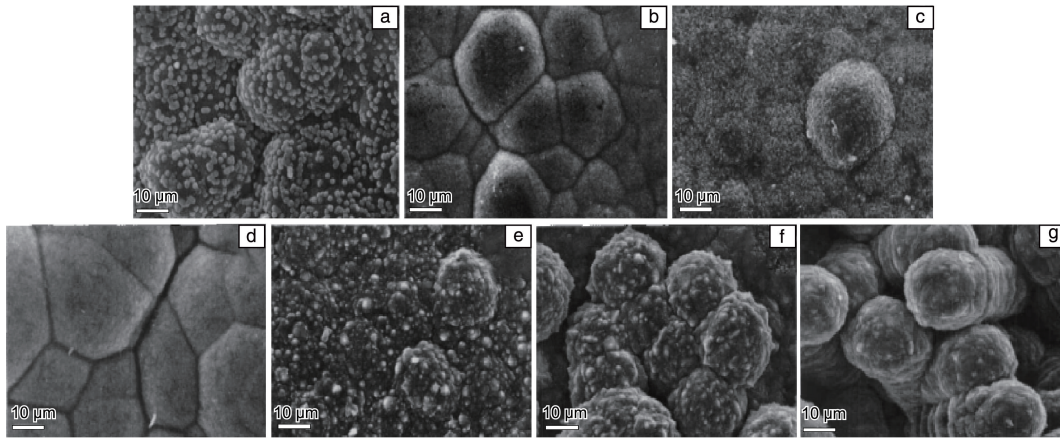


图 2 不同沉积温度制备的 SiC 涂层的 SEM 照片<sup>[19]</sup>: (a) 950 °C, (b) 1000 °C, (c) 1050 °C, (d) 1100 °C, (e) 1150 °C, (f) 1200 °C, (g) 1300 °C

Fig. 2 SEM images of SiC coatings prepared at different deposition temperatures<sup>[19]</sup>: (a) 950 °C, (b) 1000 °C, (c) 1050 °C, (d) 1100 °C, (e) 1150 °C, (f) 1200 °C, (g) 1300 °C

了 SiC 涂层。研究表明, 在 1165 °C 下制备的 SiC 涂层改性 C/C 复合材料表现出最佳的抗氧化性能, 质量损失率低至 0.44%, 这一发现为优化 SiC 涂层制备工艺、提升材料耐热抗氧化性能提供了宝贵数据支持。

研究还发现, 涂层在不同氧化环境下的抗氧化性能不同。Yin 等<sup>[23]</sup>对比了 C/C 复合材料上 CVD-SiC 涂层在干氧( $O_2/Ar$ )与湿氧( $H_2O/O_2/Ar$ )氛围中的氧化表现, 发现相同氧分压下, 湿氧环境中的材料失重较小, 但 CVD-SiC 在湿氧条件下的具体氧化机制仍需深入探索。Zhang 等<sup>[24]</sup>通过电镜技术分析了 SiC 涂层在干氧与不同湿度氧气中(具体数据如表 1)在 1500 °C 氧化 50 h 后的形貌变化。结果显示, 干氧环境下, SiC 颗粒保持较为明显的球形; 而随着氧气湿度增加, 涂层表面变得光滑, 球形特征逐渐消失, 表明氧化加剧, 如图 3 所示。这主

表 1 氧化气氛的组成<sup>[24]</sup>

Table 1 Composition of the oxidizing atmospheres<sup>[24]</sup>

Oxidizing atmosphere	0%	10%	20%	30%	40%	50%
$H_2O$ content	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Oxygen content	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5

要是由于高湿度环境下  $SiO_2$  生成速度加快, 但过高的湿度也可能导致水蒸气破坏  $SiO_2$  结构, 形成气态产物。因此, 适度控制氧气湿度对优化 SiC 涂层的抗氧化性能至关重要。为精确界定最佳湿氧浓度, Yao 等<sup>[25]</sup>对比了 SiC 涂层在 1300 °C、 $H_2O$  体积分数分别为 14% 和 21% 的湿氧环境中的氧化行为, 发现在氧化初期(0~20 h), 两者失重相近; 但随着时间延长(20~50 h), 14%  $H_2O$  环境下的最大失重略低于 21%  $H_2O$  环境, 表明低湿度条件下

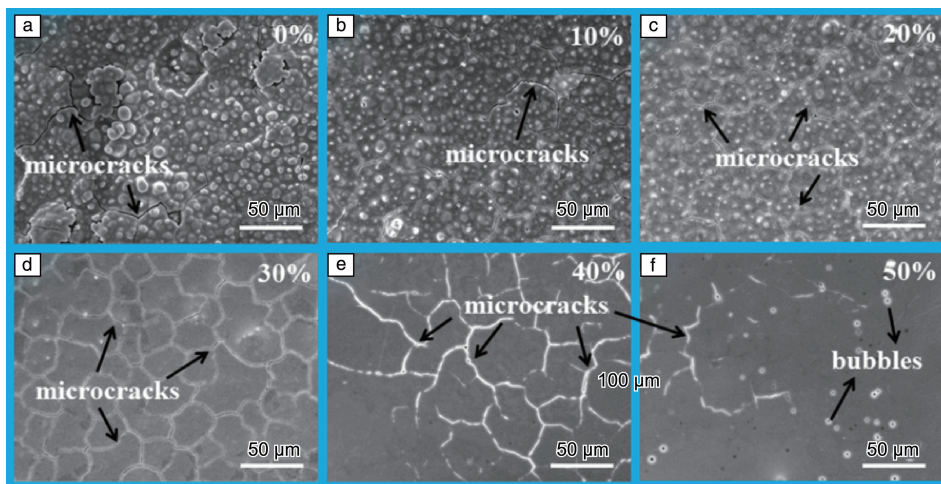


图 3 CVD-SiC 涂层在不同氧化气氛(表 1)下 1500 °C 氧化 50 h 后的表面 SEM 照片<sup>[24]</sup>

Fig. 3 Surface SEM images of CVD-SiC coatings after oxidation at 1500 °C for 50 h in different oxidizing atmospheres (Table 1)<sup>[24]</sup>

SiC 涂层的抗氧化性能更佳。这一发现为优化湿氧条件以提升 SiC 涂层的耐久性提供了重要依据。

为了解决 CVD 制备的 SiC 涂层在高温环境下易于氧化并出现开裂的问题, 科研人员开发了两项创新性的设计策略: 功能梯度涂层与纳米线(或晶须)增韧涂层。一方面, 功能梯度涂层通过实现材料成分从基底至涂层表面的渐进式变化, 确保了杨氏模量和热膨胀系数(coefficient of thermal expansion, CTE)的连续梯度分布, 这一特性有效减轻了热失配现象, 从而显著增强了涂层的抗热冲击能力。Gai 等<sup>[26]</sup>采用 CVD 法在 C/C 复合材料表面制备了 SiC/HfB<sub>2</sub> 多层交替涂层, 并采用氧乙炔火焰测试了涂层的循环烧蚀性能。实验结果表明, 与 SiC/HfB<sub>2</sub> 涂层和 (SiC/HfB<sub>2</sub>)<sub>6</sub> 涂层相比, (SiC/HfB<sub>2</sub>)<sub>4</sub> 涂层具有较低的热应力以及 SiC 和 HfB<sub>2</sub> 层更好的协同效应, 从而显示出更好的耐热性能。此外, 引入最外层 SiC 层的 (SiC/HfB<sub>2</sub>)<sub>5</sub>/SiC 涂层进一步增强了涂层的耐烧蚀性。最外层的 SiC 层有效地降低了热应力并防止涂层剥落, 而多层交替结构防止了应力集中, 提高了整体稳定性。另一方面, 为了进一步提升 SiC 涂层的力学性能, 科研人员引入了 SiC 纳米线。这些纳米线凭借其独特的结构特性, 能够在裂纹扩展过程中诱导裂纹发生偏转, 有效消耗能量, 并通过拔出与桥联机制增大裂纹扩展的阻力。此外, 纳米线的存在还抑制了涂层中晶粒的过度生长, 促进了晶粒的细化, 进而全面提升了涂层的整体性能。Chu 等<sup>[27]</sup>采用 CVD—包埋法两步法制备了 SiC 纳米线增韧抗氧化涂层, 但发现包埋法采用的高温可能对纳米线造成损伤, 影响涂层力学性能。

为了进一步提升 CVD-SiC 涂层的性能, 科研人员进行了诸多创新尝试。例如, Qiang 等<sup>[28]</sup>在 C/C 复合材料表面采用常压 CVD 法原位生长 SiC 纳米线后, 直接改变压力采用低压 CVD 法沉积 SiC 涂层, 形成纳米线增韧的 SiC 涂层。这种方法不仅简化了工艺流程, 还减少了纳米线的损伤。实验结果显示, 纳米线增韧涂层的断裂韧性得到显著提升, 进一步制备了多层 SiC 纳米线增韧涂层, 并在更高温度(如 1500 °C)下进行氧化测试, 结果显示其抗氧化性能更为出色, 质量损失远低于未添加纳米线的涂层<sup>[29]</sup>。但是由于 Si 基和 C 基的界面结合力较弱, 影响增韧效果的发挥, 弱化了 SiC 涂层整体的抗氧化性能, 因此需要在 SiC 纳米线表面制备保护碳层。等离子体增强化学气相沉积技术凭借其低温反应和高效沉积的特点, 成为在纳米线表面沉积碳层的理想选择, 可为纳米线提供一定程度的防护<sup>[30]</sup>。

### 3 包埋法

PC 法<sup>[31, 32]</sup>作为一种传统而高效的涂层制备技术,

通过巧妙利用促渗剂促进 C/C 复合材料与包埋粉料间的原位物理化学反应, 直接在材料表面生成 SiC 防护层。尽管此方法可能伴随涂层表面不平整、颗粒较大及厚度不均等不足, 但其工艺流程相对简化, 且能赋予涂层强大的结合强度, 因此在众多领域中仍被广泛采用。在采用 PC 法制备 SiC 涂层的过程中, 首先需挑选适宜的硅源、碳源材料, 这些材料包括硅粉、SiC 粉、石墨粉等, 在 C/C 复合材料表面促成 SiC 涂层的形成。紧接着将这些粉料与添加剂(如促渗剂氧化铝)进行球磨混合均匀, 先在石墨坩埚中铺上一层底层粉料, 再将预先准备好的 C/C 基体置于底层粉料上, 再盖上一层粉料, 将 C/C 基体完全埋进粉料中, 最后, 将石墨坩埚置于高温反应炉中进行热处理。这一温度范围通常设定在 1400~2000 °C, 以确保混合粉料能够充分渗透及通过原位反应形成与 C/C 基体结合良好的 SiC 涂层。

经过对实验数据的深入对比分析可见, 采用 PC 法制备的 SiC 涂层, 在特定应用场景下的抗氧化性能优于 CVD 法制备的 SiC 涂层。为了验证这一发现, Li 等<sup>[33]</sup>分别采用 PC 法和 CVD 法在 C/C 复合材料表面制备了 SiC 涂层, 并对这两种 SiC 涂层的微观结构(图 4)以及在 900, 1200 和 1500 °C 下的抗氧化性能进行了对比。结果显示, PC-SiC 涂层主要由  $\alpha$ -SiC 构成, 而 CVD-SiC 涂层则主要由  $\beta$ -SiC 构成。此外, 由于 PC 法制备过程中形成的铝硅酸盐玻璃具有较低的粘度, 从而增强了涂层与基体之间的界面附着力, 这使得 PC-SiC 涂层相较于 CVD-SiC 涂层展现出了更为出色的抗氧化性能。同时, Zhang 等<sup>[16]</sup>通过实验与密度泛函理论(DFT)计算, 系统研究了不同晶体结构 SiC 涂层的氧化行为。结果表明, PC-SiC 涂层的抗氧化性能优于 CVD-SiC 涂层, 这归因于 PC-SiC 涂层与基底之间更强的界面附着力以及 Al 元素的添加增强了 Si—O 键的强度, 抑制了氧在 SiO<sub>2</sub> 中的扩散。此外,  $\alpha$ -SiC(4H-SiC)的内在抗氧化性能优于  $\beta$ -SiC(3C-SiC), 因为  $\alpha$ -SiC 在 C 端表面具有较高的氧原子吸附能, 在 Si 端表面具有较低的氧原子吸附能。鉴于 C/C 复合材料表面 SiC 涂层在热震环境中的抗氧化性能仍需提升, Huo 等<sup>[34]</sup>创新性地在 PC 法制备过程中引入二茂铁进行改性。二茂铁的加入有效增加了形核点, 减缓了烧结过程, 进而细化了 SiC 涂层的晶粒并减少了微缺陷, 经 25 次热震循环后, 改性涂层的质量变化率仅为 10.09%, 较未改性涂层降低了 8.17%。此外, Huang 等<sup>[35]</sup>通过添加 Al 元素进一步优化了 PC 法制备的 SiC 涂层, 并确定了最佳制备温度为 2100 °C。在此温度下, 涂层氧化后形成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 复合氧化层显著增强了其抗氧化能力。为减少 SiO<sub>2</sub> 在演化过程中的损耗, Pourasad 团队<sup>[36]</sup>创新性地采

用两步 PC 法在石墨基材上成功制备了纳米 SiC/SiC-ZrO<sub>2</sub> 复合涂层。该策略巧妙利用 ZrO<sub>2</sub> 与 SiO<sub>2</sub> 反应生成热稳定性优越且氧渗透性低的 ZrSiO<sub>4</sub>, 有效遏制了 SiO<sub>2</sub> 的消耗, 进而显著提升了涂层的抗氧化性能。实验数据显示, 在 1500 °C 的氧化测试中, 该复合涂层的氧化失重相比 SiC 单层试样降低了约 60%。随后, Paul 等<sup>[37]</sup>另辟蹊径, 利用卤化物活化包埋法, 以 NH<sub>4</sub>F、Si 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为原料, 在低于硅熔点的条件下, 在石墨表面成功制备出 SiC 抗氧化涂层, 并通过实验优化得出了最佳原料配比。Ma 等<sup>[38]</sup>采用反应熔渗结合梯度包埋法制备了 C/C-ZrC-SiC 复合材料, 并在 C/C-ZrC-SiC 复合材料表面涂覆了不同 La 含量的 ZrC-SiC-ZrSi<sub>2</sub> 涂层, 进一步对复合材料在氧乙炔焰下的烧蚀行为进行了对比研究。结果表明, 以含 15% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(质量分数)的混合粉末为原料制备的原位包覆 ZrC-SiC-ZrSi<sub>2</sub> 的 C/C-ZrC-SiC 复合材料表现出优异的抗烧蚀性能。烧蚀 120 s 后, 其质量烧蚀速率和线性烧蚀速率分别为 0.62 mg/s 和 2.4 μm/s。除此之外, HfB<sub>2</sub>-SiC/SiC 复合涂层具有在 2000 °C 下不易被氧化的优点。Chen 等<sup>[39]</sup>通过包埋渗-浆料刷涂技术, 在 C/C 复合材料表面成功制备了具有原位生长 SiC 晶须增韧 SiC (SiC<sub>w</sub>-SiC) 过渡层的 HfC-HfB<sub>2</sub>-SiC 复合涂层。研究表明在 2550 °C/60 s 的超高温烧蚀测试中, 该 SiC<sub>w</sub>-SiC 过渡层增强型涂层展现出卓越的抗烧蚀性能: 线性烧蚀速率(7.54 μm/s)和质量烧蚀速率(10.6 mg/s)较传统 SiC 过渡层涂层(26.93 μm/s, 13.0 mg/s)分别降低 72%和 18%。

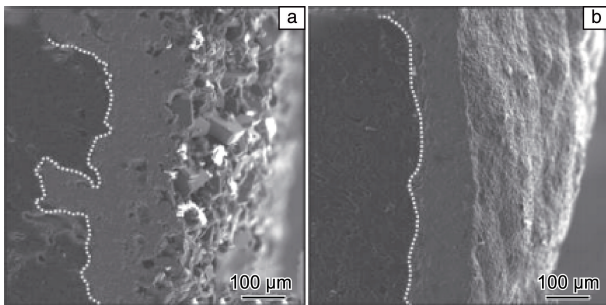


图 4 SiC 涂层横截面 SEM 照片<sup>[33]</sup>: (a) PC-SiC 涂层, (b) CVD-SiC 涂层

Fig. 4 Cross-section SEM images of SiC coatings<sup>[33]</sup>: (a) PC-SiC coating, (b) CVD-SiC coating

#### 4 气态渗硅法

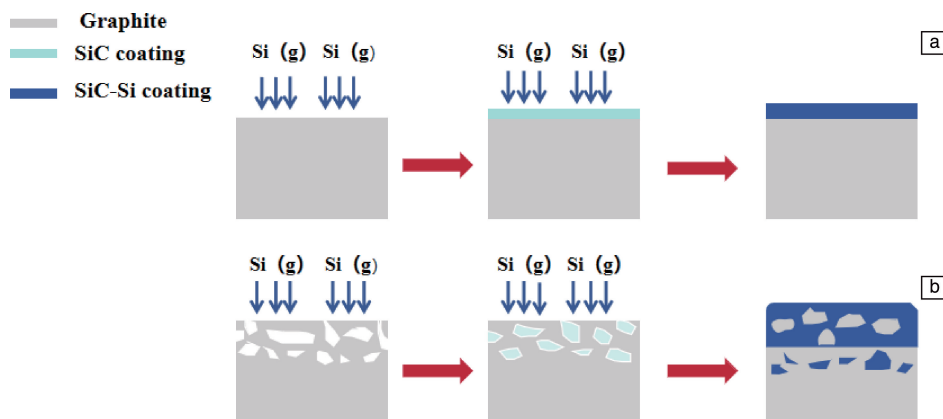
GSI 亦称化学蒸汽反应 (chemical vapor reaction, CVR), 是近年来备受瞩目的先进工艺, 能够在高温 (超过 1600 °C) 环境下, 利用气态硅源 (如氯化硅、二氧化硅等) 与碳基体直接反应, 从而在碳材料表面生成致密且均

匀的涂层。相较于传统的 PC 法制备 SiC-Si 涂层, GSI 技术展现出显著优势: 其制备的涂层不仅表面光滑无瑕, 更在力学性能和抗氧化性能方面实现了显著提升, 为碳材料表面改性开辟了新途径。

在 GSI 工艺中, 由于气态硅 (如 SiH<sub>4</sub> 或 SiCl<sub>4</sub>) 在多孔基体中的扩散受孔隙结构影响易形成渗透梯度, 导致涂层分布不均匀等问题, 因此采用 GSI 法在 C/C 复合材料表面制备 SiC 涂层之前, 一般需采用浆料烧结 (slurry doping, SD 或 slurry painting, SP) 等工艺先制备多孔碳预涂层。Tang 等<sup>[40]</sup>采用 SP 结合 GSI 工艺在 C/C 复合材料上制备了 SiC 涂层, 在 1500 °C 氧化 300 h 后, 涂层样品的质量损失约为 2.2%。Huang 等<sup>[41]</sup>也采用 SD 和 CVR 相结合的两步法合成了 C/C 复合材料的 SiC-ZrB<sub>2</sub> 涂层。等离子体烧蚀试验表明, 包覆后的样品具有良好的抗烧蚀性能, 质量烧蚀速率为 0.83 mg/s, 线性烧蚀速率为 2.37 μm/s。Cao 等<sup>[42]</sup>采用薄膜沸腾化学气相渗透 (film boiling chemical vapor infiltration, FBCVI) 与 GSI 相结合的方法制备了 SiC<sub>mw</sub>/PyC-C/C-HfC-SiC 复合材料。结果表明, FBCVI 法构建的核壳结构有利于基体的增强、热导率的提高和表面富硅涂层的形成, 增强了涂层的抗烧蚀性。

先驱体渗透热解法 (polymer infiltration and pyrolysis, PIP) 在涂层制备中常与其他方法结合使用, 以提高效率。然而, 一个显著的问题是熔融材料与 C 基体间的反应难以精确控制, 这往往导致孔隙堵塞, 限制了渗透层的厚度。相比之下, GSI 则能有效解决这一问题。Zhang 等<sup>[43]</sup>采用 PIP 结合 GSI 工艺制备 C/C-SiC-HfC 复合材料, 实验结果表明, GSI 与 PIP 工艺协同使用, 可以缩短制备周期, 提高复合材料致密化效率。PIP+1900 °C GSI 制备的复合材料密度达到 2.06 g/cm<sup>3</sup>, 孔隙率为 6.78%, 使用氧乙炔火炬消融 120 s 后, 其线性和质量消融速率分别为 5.06 μm/s 和 1.03 mg/s。这些实验结果都可以表明, 通过 GSI 和浆料烧结法制备出来的 SiC 涂层在高温氧化下所损失的质量分数都很低。

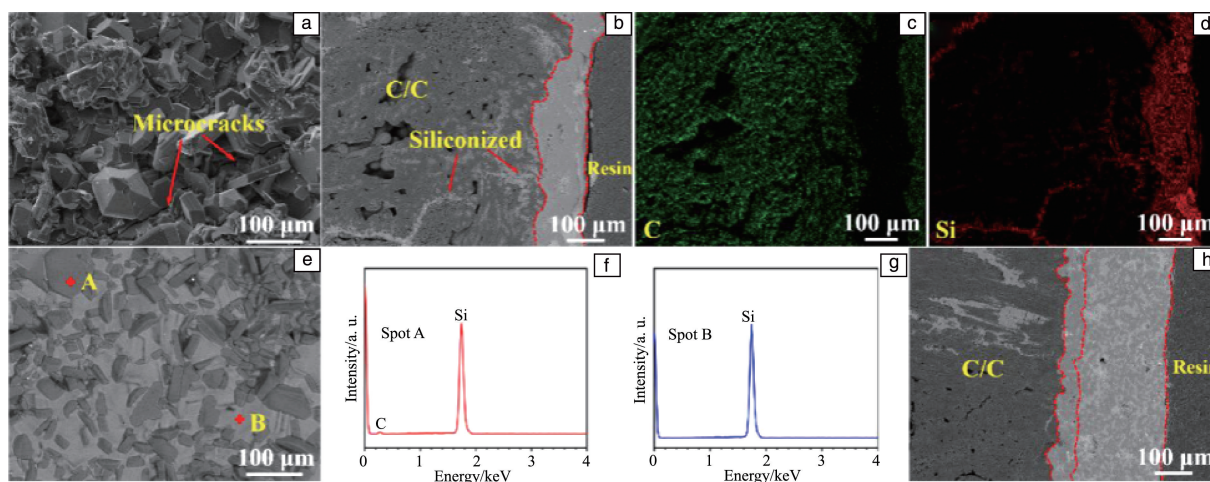
Xie 等<sup>[44]</sup>采用预氧化结合 GSI 法在石墨表面制备出 SiC 相和 Si 相互锁的 SiC-Si 涂层, 将在未经过预氧化的石墨与预氧化后石墨上制备的涂层进行对比 (图 5), 发现原始石墨表面光滑, 孔隙率低, 很容易就形成均匀的 SiC 涂层。但由于 Si 在 SiC 涂层中的扩散速率较低, 因此 Si 蒸气无法扩散到石墨衬底内部, 导致 Si 蒸气只能在 SiC 涂层表面凝结, 形成厚度有限的 SiC-Si 涂层。相比之下, 预氧化石墨具有多孔和粗糙的表面结构。此外, 未反应的 Si 凝结并填充粗糙表面, 形成具有互锁互穿结构的 SiC-Si 层。1500 °C 等温氧化测试表明, SiC-Si 包覆石墨的质量损失从 6 h 后的 5.42% 下降到 110 h 后的 1.28%,

图 5 无预氧化石墨上(a)和预氧化石墨上(b)SiC-Si 涂层生长过程示意图<sup>[44]</sup>Fig. 5 Schematics depicting the growth process of the SiC-Si coating on graphite without preoxidation (a) and with preoxidation (b)<sup>[44]</sup>

1500 °C 至室温 15 次热循环测试表明, 由于预氧化, SiC-Si 包覆石墨的质量损失从 13.20% 下降到 0.34%。显微组织观察表明, 互锁和厚实的 SiC-Si 涂层不仅可以减缓裂纹扩展, 而且有利于玻璃状 SiO<sub>2</sub> 密封涂层中的裂纹, 从而显著提高了涂层样品的抗氧化性。

此外, 科研人员还采用了其他创新方法来提升 SiC 涂层的性能。Zhou 等<sup>[45]</sup> 采用料浆喷涂与热处理炭化技术制备出多孔 SiC 预涂层, 随后, 通过 GSI 工艺利用气态硅在多孔结构中的渗透与化学反应, 成功制备了 GSI-SiC-Si 涂层, 图 6 表明预先制备的多孔 SiC 预涂层有效抑制了 Si 向基材的扩散, 减轻了高温下 Si 对 C/C 复合材料的侵蚀。与传统 PC 法制备的涂层相比, 在经历 30 次热震循环(1500 °C 至室温)后, GSI-SiC-Si 涂层展现出更小

的裂纹尺寸, 涂层在热震实验中表现出 0.07% 的增重, 并在 1500 °C 下持续氧化 500 h 后, 增重仅为 0.25%, 彰显了其卓越的抗氧化性能。这一成果不仅优化了涂层制备工艺, 还显著提高了 C/C 复合材料的防护效果。科研人员另辟蹊径, 发现热蒸发法制备的 SiC 纳米线可以替代制备多孔预涂层。Xie 等<sup>[46]</sup> 在 900 °C 下对 C/C 复合材料进行预氧化处理, 随后, 通过热蒸发法在预氧化后的 C/C 复合材料表面生长 SiC 纳米线, 再采用 GSI 技术将硅粉渗入纳米线包覆的复合材料中, 最终制备出 SiC-Si 复合涂层。电镜观察结果(图 7)显示, GSI 直接制备的 SiC-Si 涂层均匀致密, 厚度约为 30 μm; 而引入 SiC 纳米线后, 未反应的气态硅在纳米线层中凝结, 形成了具有互锁互穿结构的 SiC-Si 涂层, 厚度显著增加至约 150 μm。特别

图 6 PC-SiC-Si 涂层的表面 SEM 形貌(a), PC-SiC-Si 涂层的截面背散射电子成像照片(b), 图 6b 的 EDS 元素面扫描(c, d); GSI-SiC-Si 涂层的表面 SEM 形貌(e); 图 6e 点 A 和点 B EDS 元素分析(f, g); GSI-SiC-Si 涂层的截面背散射电子成像照片(h)<sup>[45]</sup>Fig. 6 Surface SEM morphology of PC-SiC-Si coating (a), cross-section backscattered electron image of PC-SiC-Si coating (b), EDS map-scanning elemental analysis of Fig. 6b (c, d); surface SEM morphology of the GSI-SiC-Si coating (e), surface EDS analysis of spot A and spot B in Fig. 6e (f, g), cross-section backscattered electron image of GSI-SiC-Si coating (h)<sup>[45]</sup>

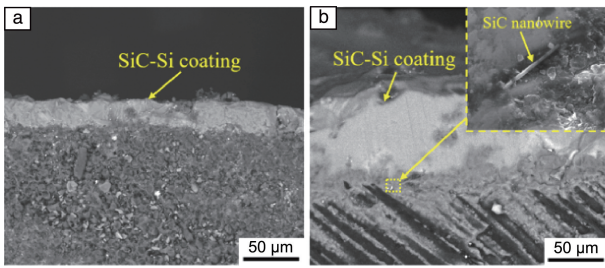


图 7 C/C 复合材料表面涂层横截面的 SEM 照片<sup>[46]</sup>: (a) SiC-Si 涂层, (b) SiC<sub>nw</sub>@SiC-Si 涂层

Fig. 7 Cross-section SEM images of the coatings on the C/C composite<sup>[46]</sup>: (a) SiC-Si coating, (b) SiC<sub>nw</sub>@SiC-Si coating

地, 纳米线在致密涂层中保持原貌, 直径约为 280 nm, 表明高温 GSI 过程未显著改变其形态。此外, Shi 等<sup>[47]</sup>利用酚醛树脂(PF)、硼改性酚醛树脂(BPF)、腰果壳油改性酚醛树脂(PCF)及环氧改性酚醛树脂(EPN)来调节预涂层的孔结构, 有效地控制气相硅与树脂碳的渗透性和反应程度。结果发现, EPN 预涂层足够的残余碳含量和高的比表面积可以为 Si 的渗透和反应提供足够的通道和碳源, 减少多余的游离 Si。因此, 用 EPN 制备的 GSI 涂层具有较好的抗氧化能力。

## 5 热喷涂法

热喷涂法是一种常用的表面涂覆技术, 通过热源产生的高温将喷嘴中的材料加热至熔化或半熔状态, 然后喷射到基材表面, 形成涂层或覆盖层。这种方法可以应用于多种不同的材料和基材, 广泛用于工业领域中的表面

涂装、修复、保护以及功能性涂层的制备。热喷涂法中的等离子喷涂技术和超音速火焰喷涂是目前研究较为广泛的两种。

等离子喷涂技术, 其核心在于利用阴极与阳极间电弧将特定气体(如 N<sub>2</sub>、Ar 及少量 H<sub>2</sub>、He)电离成等离子体, 该高能态等离子体随后将注入的陶瓷或金属粉末加热至熔融或半熔融状态, 并加速撞击至材料表面, 形成所需涂层。然而, 鉴于 SiC 喷涂过程中的易分解性, 单独采用此技术制备致密 SiC 涂层面临挑战。Niu 等的研究<sup>[48]</sup>揭示了真空等离子喷涂技术(vacuum plasma spraying, VPS)在制备致密均匀硅涂层方面的潜力, 其关键在于熔融及部分熔融颗粒与衬底间形成的优异物理结合。受此启发, Wang 等<sup>[49]</sup>结合了 VPS 技术与热处理工艺, 成功制备出不含氧化硅、连续致密的 SiC 涂层。热处理过程中, 硅与热解炭反应生成 SiC, 实现了涂层与基体间从物理结合到化学结合的转变, 显著增强了涂层的保护效果。在极端条件下(2200 °C/420 s), 该涂层展现出优异的抗烧蚀性能, C/C 衬底质量损失低至 2.56%(图 8)。但是 Hu 等<sup>[50]</sup>发现在 VPS 制备 (Hf, Zr)B<sub>2</sub>-SiC 复合涂层时, 存在耗时长, 且难以构建更复杂的结构以进一步提高损伤容限的问题。因此 Lv 等<sup>[51]</sup>通过调整 VPS 原料((Hf, Zr)B<sub>2</sub> 和 SiC 的混合物)的成分, 一步制备了以 (Hf, Zr)B<sub>2</sub> 和 SiC 交替层为主的涂层。该策略简单且克服了耗时的挑战, 在暴露于热通量为 2.38 MW/m<sup>2</sup> 的氧乙炔火焰后, 该涂层表现出比普通的接近均匀的 (Hf, Zr)B<sub>2</sub> 涂层更好的抗烧蚀性和循环可靠性。针对 SiC 涂层在高温

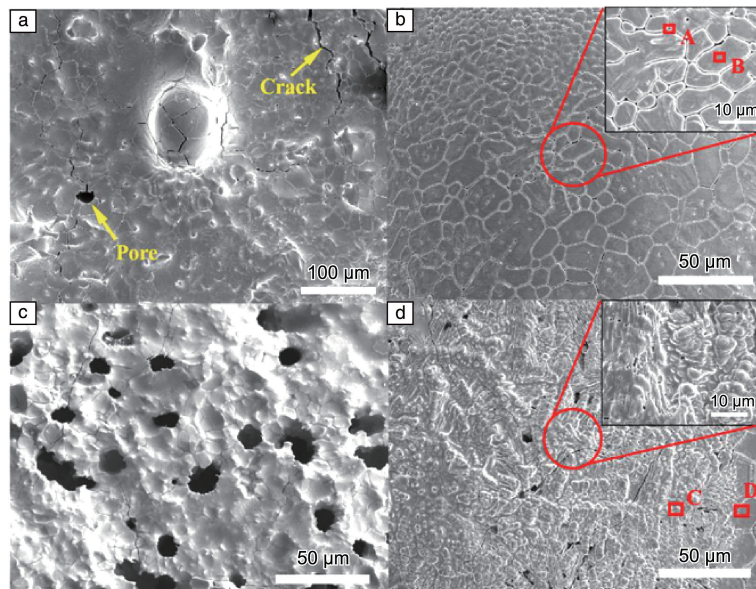


图 8 在 2200 °C 下烧蚀 420 s 后 SiC 涂层表面 SEM 形貌<sup>[49]</sup>: (a) 整体形貌, (b) 颗粒烧结致密化区, (c) 孔隙区, (d) 表面粘附玻璃相

Fig. 8 Surface SEM morphology of the SiC coating after ablation for 420 s at 2200 °C<sup>[49]</sup>: (a) overall morphology, (b) particles sintering densification zone, (c) pore zone, (d) surface-adhered glass phase

下由主动氧化转为被动氧化, 导致抗烧蚀性能下降的问题, Wang 等<sup>[52]</sup>引入 Zr, Hf, Ta 等元素, 采用大气等离子喷涂技术在 C/C 复合材料表面制备了  $ZrB_2$ - $HfB_2$ -SiC-TaSi<sub>2</sub> 复合涂层。通过显微组织分析和相结构分析, 研究了喷涂粉末在等离子球化处理前后的变化, 以及涂层的显微组织和抗氧化烧蚀性能, 测得烧蚀时间为 180 s 时, 涂层的线烧蚀速率为 0.1513  $\mu\text{m/s}$ , 质量烧蚀速率为 0.2842 mg/s, 显示出比 VPS-SiC 涂层更优越的抗氧化与抗烧蚀性能。此外, Yu 等<sup>[53]</sup>采用溶胶-凝胶法和超音速等离子喷涂法在 C/C 复合材料表面制备了 AlN 晶须增强 (Zr, Hf)O<sub>2</sub>-SiC 复合涂层。研究采用热通量为 2.38 MW/m<sup>2</sup> 的氧乙炔火焰评价其循环耐氧化烧蚀性能。烧蚀后, 涂层表面的裂纹尺寸和数量显著减少, 表明其抗裂性更优。此外, 该涂层的线性烧蚀速率仅为 0.042  $\mu\text{m/s}$  (远低于纯氧化物涂层的 0.922  $\mu\text{m/s}$ ), 对应氧化区域更薄, 进一步验证了其优异的耐烧蚀特性。

超音速火焰喷涂 (high velocity oxygen fuel spraying, HVOF) 技术, 作为喷涂领域的佼佼者, 巧妙融合了火焰喷涂与超音速气流的特性, 能在基体表面构建陶瓷、金属及合金等高性能涂层。相较于传统热喷涂方法, HVOF 制备的涂层展现出更为细腻的多层微观结构、卓越的粘接强度以及极低的孔隙率, 这些优势为涂层性能的提升奠定了坚实基础。研究人员<sup>[54]</sup>发现向 SiC 涂层中引入

$ZrB_2$  与  $MoSi_2$  两种关键材料, 能显著提升材料体系的烧蚀性、抗氧化性、抗烧蚀性及力学性能。然而,  $ZrB_2$ - $MoSi_2$ -SiC 三相涂层的致密性不足与孔隙率较高成为亟待解决的问题, 尤其是涂层与衬底间的热膨胀失配挑战更为严峻。为解决这一难题, 他们采用 CVD 与 HVOF 相结合的策略, 成功制备了  $Mo/ZrB_2$ - $MoSi_2$ -SiC 复合涂层, 首先采用 CVD 法在 C/SiC 基体表面沉积一层 Mo 过渡层缓解外层涂层与基体的热膨胀失配问题, 再通过控制 HVOF 工艺参数制备了致密的  $ZrB_2$ - $MoSi_2$ -SiC 外涂层。通过 250 MW/m<sup>2</sup> 的 CO<sub>2</sub> 激光束烧蚀实验深入研究其烧蚀性能, 实验观察显示, 经过 1750 °C/40 s 的高温烧蚀后,  $ZrB_2$ - $MoSi_2$ -SiC 涂层表面展现出独特的形貌特征 (图 9): C/SiC 基体中碳纤维被紧密包裹, 烧蚀区边缘环绕着径向裂纹, 且烧蚀坑底部亦可见裂纹分布, 坑缘则略高于样品表面。XRD 分析进一步揭示了烧蚀产物的复杂组成, 主要包括  $ZrB_2$  和  $Mo_3Si_3C$ , 并伴有少量  $MoSi_2$  与 SiC 残留。值得注意的是, XRD 图谱中的宽峰与峰宽扩展现象暗示了烧蚀过程中  $ZrB_2$  与  $MoSi_2$  液相的形成与流动, 这些液相在重力与热应力的共同作用下, 填充了烧蚀坑并塑造了独特的陨石坑结构。尽管部分熔融涂层本身展现出优异的结合力与耐高温特性, 但高能量激光的瞬时照射仍对样品表面构成了严峻的热冲击考验。长时间暴露于激光之下, 涂层因热膨胀及与基材间的热不匹配而

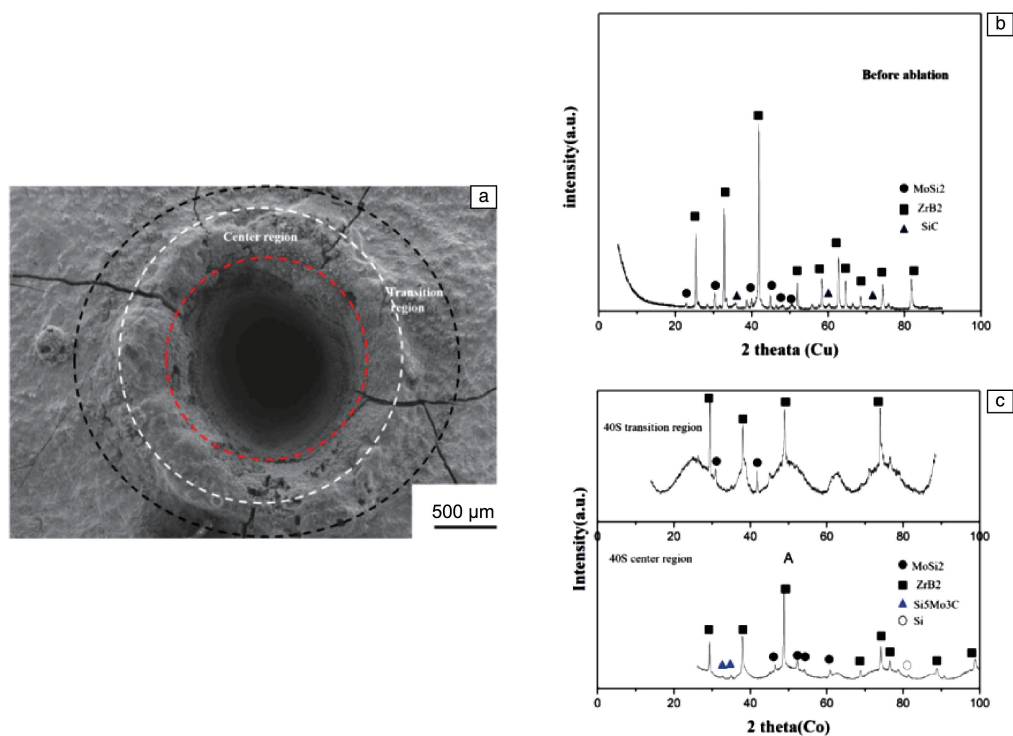


图 9  $ZrB_2$ - $MoSi_2$ -SiC 涂层 1750 °C 烧蚀 40 s 后宏观烧蚀形貌 (a), 烧蚀前 (b)、烧蚀后中心区和边缘区 (c) 的 XRD 图谱 (b)<sup>[54]</sup>  
 Fig. 9 Macroscopic ablation morphology of  $ZrB_2$ - $MoSi_2$ -SiC coating after ablation at 1750 °C for 40 s (a), XRD pattern before ablation (b), XRD pattern of ablation center region and edge region (c)<sup>[54]</sup>

萌生大量裂纹,对涂层的整体性能构成潜在威胁。因此,优化涂层结构、增强热匹配性,以及探索更有效的热管理策略,将是未来提升  $ZrB_2$ - $MoSi_2$ - $SiC$  涂层抗烧蚀性能的关键方向。

## 6 结 语

研究人员目前在 C/C 复合材料表面  $SiC$  涂层制备技术的研究领域已取得显著进展,所开发的  $SiC$  涂层在热防护材料及其他高温工作环境中展现出了卓越的高温抗氧化性能。其中,化学气相沉积法通过优化前驱体选择、控制沉积条件以及引入纳米线增韧等策略,显著提升了  $SiC$  涂层的抗高温性能和抗氧化能力,为  $SiC$  涂层在高温环境中的应用提供了有力支持。包埋法作为一种传统且高效的  $SiC$  涂层制备技术,通过促渗剂促进 C/C 复合材料与包埋粉料间的原位反应,直接在材料表面生成  $SiC$  防护层。尽管存在涂层表面不平整、颗粒较大及厚度不均等问题,但其工艺简单且涂层结合强度高,因此被广泛应用。并且研究表明,通过优化包埋法工艺和引入改性元素,也可以提升  $SiC$  涂层的抗氧化、抗热震和抗烧蚀性能。近年来,气态渗硅法成为研究热点,该技术通过优化预涂层制备、结合  $SiC$  纳米线及树脂调节孔结构等创新方法,确保  $SiC$  涂层的抗氧化性能得到显著提升。同时,结合前驱体渗透热解法与气态渗硅的工艺进一步提高了涂层的致密化效率和高温防护性能,为碳材料在极端环境中的应用提供了有力支持。此外,热喷涂法,特别是等离子喷涂和超音速火焰喷涂技术,通过引入多元元素、结合热处理及梯度涂层设计,也使得  $SiC$  涂层的抗氧化性能、抗烧蚀性能和力学性能得到提升。然而,涂层致密性、孔隙率及热膨胀失配等问题仍需进一步优化。未来研究方向包括改进涂层结构、增强热匹配性以及开发更高效的热管理策略,以进一步提升涂层在极端环境中的性能表现。

为提升  $SiC$  涂层性能,当前对化学气相沉积法、包埋法、气态渗硅法以及热喷涂法等技术已进行大量研究。为了进一步优化这些涂层的性能,可以考虑设计多元复合涂层、梯度结构涂层和纳米结构涂层。首先,多元复合涂层的设计思路是引入  $ZrB_2$ 、 $HfB_2$  等高熔点陶瓷材料<sup>[8, 55-58]</sup>。这些材料凭借卓越的高温抗氧化性和抗烧蚀性能,与  $SiC$  结合后能形成更为稳定的复合涂层。例如, $ZrB_2$ - $SiC$  涂层在高温环境下会生成  $ZrO_2$  和  $SiO_2$  复合氧化层,从而进一步增强其抗氧化能力。此外,还可以考虑引入  $MoSi_2$  等硅化物,这些物质同样能在高温下形成  $SiO_2$  玻璃层,达到类似的效果。其次,梯度结构涂层的设计则从成分梯度和功能梯度两个角度进行优化。在成

分梯度方面,从基体到涂层表面逐渐调整  $SiC$  与其他陶瓷(如  $ZrB_2$ 、 $HfC$  等)的比例,以减少热膨胀系数的失配<sup>[59]</sup>。而在功能梯度方面,通过在涂层中引入多层结构,每层赋予不同的功能(如抗氧化、抗烧蚀、抗热震等),从而提升  $SiC$  涂层的综合性能。最后,纳米结构涂层的设计也是提升  $SiC$  涂层性能的重要途径。通过引入纳米颗粒、纳米线、纳米片等纳米结构,可以显著提升涂层的力学性能和抗氧化性能。一方面,可以引入纳米颗粒进行增强,如在  $SiC$  涂层中添加  $SiC$ 、 $ZrB_2$  等纳米颗粒,以细化晶粒并提高涂层的硬度和韧性;另一方面,可以引入纳米线进行增韧,如在涂层中引入  $SiC$  纳米线,利用裂纹偏转、拔出等机制<sup>[60-63]</sup>来提升断裂韧性。

## 参考文献 References

- [1] QUAN H, SUI S, WANG L, *et al.* Applied Surface Science [J], 2021, 562: 149993.
- [2] CHEN S, QIU X, ZHANG B, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2021, 886: 143-161.
- [3] SHEN Q, LI H, LI W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2018, 738: 49-55.
- [4] FU Y, ZHANG Y, ZHANG J, *et al.* Corrosion Science [J], 2021, 185: 109443.
- [5] FU Y, ZHANG Y, YIN X, *et al.* Journal of Materials Science and Technology [J], 2022, 129: 163-172.
- [6] WANG W, FU Q, SUN J, *et al.* Ceramics International [J], 2022, 48 (16): 22759-22766.
- [7] WANG W, FU Q, TAN B. Journal of Alloys and Compounds [J], 2017, 726: 866-874.
- [8] FU Q, ZHANG P, ZHUANG L, *et al.* Journal of Materials Science & Technology [J], 2022, 96: 31-68.
- [9] WANG L, WANG W, FU Q. Journal of the European Ceramic Society [J], 2020, 40(8): 2896-2906.
- [10] TONG M, FU Q, YAO S, *et al.* Journal of Materiomics [J], 2020, 6: 263-273.
- [11] FENG G, LI H, YAO X, *et al.* Journal of the European Ceramic Society [J], 2021, 41(6): 3207-3218.
- [12] HUANG J, ZENG X, LI H, *et al.* Carbon [J], 2004, 42: 1517-1521.
- [13] FU Q, LI H, WANG Y, *et al.* Ceramics International [J], 2009, 35 (6): 2525-2529.
- [14] QIANG X, LI H, ZHANG Y, *et al.* Corrosion Science [J], 2012, 59: 343-347.
- [15] LI T, ZHANG Y, LU J. Journal of the European Ceramic Society [J], 2022, 42(10): 4162-4171.
- [16] ZHANG Y, CHEN G, SUN J. Surfaces and Interfaces [J], 2024, 46: 104170.
- [17] XIE X, TANG X, SU Z, *et al.* Ceramics International [J], 2023, 49 (6): 9130-9137.
- [18] CHENG C, LI G, LIU X, *et al.* Ceramics International [J], 2020, 46

- (11): 17752-17762.
- [19] 张长瑞, 刘荣军, 曹英斌. 无机材料学报[J], 2007, 22(1): 153-158.  
ZHANG C R, LIU R J, CAO Y B. Journal of Inorganic Materials[J], 2007, 22(1): 153-158.
- [20] HU X, LUO X, YANG X, *et al.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2023, 33(12): 3797-3811.
- [21] SATO H, GOTO T, OKUNO A, *et al.* Journal of Crystal Growth[J], 2025, 649: 127931.
- [22] LOU S, BRIZOUAL L, MSIKA P, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2011(205): 5214-5217.
- [23] YIN X, CHENG L, ZHANG L, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2003, 348: 47-53.
- [24] ZHANG P, ZHANG Y, GAI W, *et al.* Ceramics International[J], 2021, 47(11): 15337-15348.
- [25] YAO R, ZHENG Y, LIAO L, *et al.* Ceramics International[J], 2018, 44(17): 20974-20983.
- [26] GAI W, ZHANG Y, ZHANG J, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2025, 1015: 178803.
- [27] CHU Y, LI H, FU Q, *et al.* Carbon: An International Journal Sponsored by the American Carbon Society[J], 2012, 50: 1280-1288.
- [28] QIANG X, LI H, ZHANG Y, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2016, 307: 91-98.
- [29] QIANG X, LI H, LIU Y, *et al.* Ceramics International[J], 2018, 44(14): 16227-16236.
- [30] WU S, WANG Y, GUO Q, *et al.* Materials Science[J], 2015, 644: 268-274.
- [31] REN Y, QIAN Y, XU J, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(12): 15366-15374.
- [32] ZHANG S, HILMAS G, FAHRENHOLTZ W. Journal of the American Ceramic Society[J], 2008, 91(1): 26-32.
- [33] LI L, LI H, LIN H, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2016, 302: 56-64.
- [34] HUO C, GUO L, LEI J, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2017, 316: 39-47.
- [35] HUANG J, GUO L, XU M, *et al.* Ceramics International[J], 2020, 46(6): 8293-8298.
- [36] POURASAD J, EHASNI N, VALEFI Z, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2017, 323: 58-64.
- [37] PAUL B, PRAKASH J, SARKAR P. Surface and Coatings Technology[J], 2015, 282: 61-67.
- [38] MA J, KOU S, MA Y, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2023, 452: 129104.
- [39] CHEN C, LI W, QIANG Z, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2025, 509: 132184.
- [40] TANG Z, YI M, WU H, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2022, 42(5): 1884-1892.
- [41] HUANG D, ZHANG M, HUANG Q, *et al.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2015, 25(11): 3708-3715.
- [42] CAO Y, LU J, ZHOU Z, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2025, 45(15): 117609.
- [43] ZHANG J, XIN Y, WANG R, *et al.* Chinese Journal of Aeronautics[J], 2023, 48: 1453-1489.
- [44] XIE X, SU Z, TANG X, *et al.* Ceramics International[J], 2022, 48(14): 20914-20922.
- [45] ZHOU L, FU Q, HU D, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2021, 41(1): 194-203.
- [46] XIE X, SU Z, TANG X, *et al.* Ceramics International[J], 2023, 49(6): 9130-9137.
- [47] SHI H, FU Q, LIU B, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2024, 480: 130597.
- [48] NIU Y, LIU X, ZHENG X, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2019, 18: 427-434.
- [49] WANG Y, HUANG X, XIONG X, *et al.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2018, 28(5): 957-965.
- [50] HU D, FU Q, LIU T, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2020, 40(2): 212-219.
- [51] LV J, LI W, LI Z, *et al.* Composites Part B: Engineering[J], 2025, 15: 112302.
- [52] WANG Y, LIU Y, MA Z, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2023, 466: 129615.
- [53] YU Y, FENG G, JIA Y, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2023, 43(9): 3959-3968.
- [54] CHENG S, GENG L, LIU X, *et al.* Ceramics International[J], 2020, 46(11): 17752-17762.
- [55] LIN H, LIANG W, MIAO Q, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2024, 487: 131007.
- [56] JIAO F, SHIX, ZHANG S, *et al.* Ceramics International[J], 2025, 51(11): 13948-13958.
- [57] ZHANG S, LIU Z, ZHANG S, *et al.* Transactions of Materials Research[J], 2025, 1(1): 100011.
- [58] ZHANG S, FU Q, DONG Z, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2025, 489: 131125.
- [59] WANG C, LI K, HE Q, *et al.* Corrosion Science[J], 2019, 151: 57-68.
- [60] QIANG X, DONG M, CHEN X, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2025, 495: 131584.
- [61] ZHU H, LIU B, HOU J, *et al.* Carbon[J], 2024, 229: 119539.
- [62] XIE A, ZHANG B, GE Y, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2023, 43(11): 4636-4644.
- [63] TIAN X, YANG L, LI B, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2022, 42(15): 6774-6784.