

# C/C 复合材料高熵氧化物涂层抗烧蚀性能

郭凌翔, 唐颖, 黄世伟, 肖博澜, 夏东浩, 孙佳

(西北工业大学 超高温结构复合材料国防科技重点实验室, 纤维增强轻质复合材料陕西省重点实验室, 西安 710072)

**摘要:** 新一代高超声速飞行器热端部件服役温度不断提高, 对表面防护涂层的相稳定性和抗烧蚀性能提出了更高的要求。本工作针对传统过渡金属氧化物  $ZrO_2$ 、 $HfO_2$  涂层开展高熵化设计, 采用高温固相反应结合超音速大气等离子喷涂制备  $(Hf_{0.125}Zr_{0.125}Sm_{0.25}Er_{0.25}Y_{0.25})O_{2-\delta}$ (M1R3O)、 $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Sm_{0.2}Er_{0.2}Y_{0.2})O_{2-\delta}$ (M2R3O)、 $(Hf_{0.25}Zr_{0.25}Sm_{0.167}Er_{0.167}Y_{0.167})O_{2-\delta}$ (M3R3O)三种高熵氧化物涂层, 探究稀土组元含量对高熵氧化物涂层的相结构演变规律、相稳定性以及抗烧蚀性能的影响。M2R3O 涂层和 M3R3O 涂层呈现优异的相稳定性和抗烧蚀性能, 涂层经热流密度为  $2.38\sim 2.40\text{ MW/m}^2$  的氧-乙炔焰烧蚀后仍保持物相结构稳定, 未发生固溶体分解或析出稀土组元。其中 M2R3O 涂层循环烧蚀 180 s 后的质量烧蚀率与线烧蚀率分别为  $0.01\text{ mg/s}$  和  $-1.16\text{ }\mu\text{m/s}$ , 相比 M1R3O 涂层( $0.09\text{ mg/s}$ 、 $-1.34\text{ }\mu\text{m/s}$ )以及 M3R3O 涂层( $0.02\text{ mg/s}$ 、 $-4.51\text{ }\mu\text{m/s}$ ), 分别降低了 88.9%、13.4%以及 50.0%、74.3%, 表现出最优的抗烧蚀性能。M2R3O 涂层的抗烧蚀性能优异归因于其兼具较高的熔点( $>2200\text{ }^\circ\text{C}$ )和较低的热导率( $(1.07\pm 0.09)\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ), 使其有效防护内部的 SiC 过渡层以及 C/C 复合材料免受氧化损伤, 避免了界面  $SiO_2$  相形成所导致的界面开裂。

**关键词:** 高熵陶瓷; 过渡金属氧化物; 热喷涂; 热防护涂层; 抗烧蚀; C/C 复合材料

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)01-0061-10

## Ablation Resistance of High-entropy Oxide Coatings on C/C Composites

GUO Lingxiang, TANG Ying, HUANG Shiwei, XIAO Bolan, XIA Donghao, SUN Jia

(State Key Laboratory of Ultra High Temperature Composite Materials, Shaanxi Key Laboratory of Fiber Reinforced Light Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** With improvement in service temperature of thermal structural components for the new generation hypersonic aircraft, higher requirements are put forward for the phase stability and ablation resistance of the thermal protection coatings (TPCs). Carrying out high-entropy design for traditional transition metal oxide  $ZrO_2$  and  $HfO_2$  coatings, solid-phase reaction and supersonic atmosphere plasma spraying (SAPS) were applied to prepare  $(Hf_{0.125}Zr_{0.125}Sm_{0.25}Er_{0.25}Y_{0.25})O_{2-\delta}$  (M1R3O),  $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Sm_{0.2}Er_{0.2}Y_{0.2})O_{2-\delta}$  (M2R3O),  $(Hf_{0.25}Zr_{0.25}Sm_{0.167}Er_{0.167}Y_{0.167})O_{2-\delta}$  (M3R3O) high-entropy oxide (HEO) coatings. The effects of rare earth content on phase structure evolution, phase stability and ablative resistance of HEO coatings were investigated. M2R3O coating and M3R3O coating possessed excellent phase stability and ablation resistance, which maintained stable phase structure after ablation by

收稿日期: 2023-08-14; 收到修改稿日期: 2023-10-18; 网络出版日期: 2023-10-18

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3708600, 2021YFA0715802); 国家自然科学基金 (52101098); 航空科学基金 (2022Z055053004)

National Key R&D Program of China (2022YFB3708600, 2021YFA0715802); National Natural Science Foundation of China (52101098); Aeronautical Science Foundation of China (2022Z055053004)

作者简介: 郭凌翔(1997-), 男, 博士研究生. E-mail: guolingxiang@mail.nwpu.edu.cn

GUO Lingxiang(1997-), male, PhD candidate. E-mail: guolingxiang@mail.nwpu.edu.cn

通信作者: 孙佳, 副教授. E-mail: j.sun@nwpu.edu.cn

SUN Jia, associate professor. E-mail: j.sun@nwpu.edu.cn

oxygen-acetylene flame with heat flux density of 2.38–2.40 MW/m<sup>2</sup>, without decomposition of solid solution and precipitation of rare earth components. Mass ablation rate and linear ablation rate of M2R3O coating after cyclic ablation for 180 s are 0.01 mg/s and -1.16 μm/s, respectively. Compared with M1R3O coating (0.09 mg/s, -1.34 μm/s) and M3R3O coating (0.02 mg/s, -4.51 μm/s), the reductions of ablation rate are 88.9%, 13.4%, respectively, and 50.0%, 74.3% for M2R3O coatings, respectively, presenting the best ablation resistance. M2R3O coating exhibits excellent ablation resistance due to its high melting point (>2200 °C) and low thermal conductivity ((1.07±0.09) W/(m·K)), which effectively protects the internal SiC transition layer and C/C composites from oxidation damage, avoiding interface cracking caused by the formation of SiO<sub>2</sub> phase.

**Key words:** high-entropy ceramic; transition metal oxide; thermal spray; thermal protection coating; ablation resistance; C/C composite

随着新一代航空航天飞行器飞行速度不断提高,热端部件材料表面的服役温度已大于 2000 °C,这对热端部件热防护涂层的相稳定性和高温服役性能提出了更高的要求<sup>[1-2]</sup>。过渡金属氧化物 ZrO<sub>2</sub> 和 HfO<sub>2</sub> 以其高熔点、高模量、高硬度、低热导率等优异特性而被选为热防护涂层的主要成分<sup>[3-6]</sup>。但随服役温度升高, ZrO<sub>2</sub> 和 HfO<sub>2</sub> 将经历单斜相向四方相(ZrO<sub>2</sub>~1573 K, HfO<sub>2</sub>~1973 K)、四方相向立方相(ZrO<sub>2</sub>~2573 K, HfO<sub>2</sub>~2773 K)的晶体结构转变,晶格体积会随晶体结构转变发生膨胀,在涂层内部产生应力而造成开裂或剥落<sup>[7-8]</sup>。在 HfO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 晶格中掺杂一定含量的稀土元素,可以提高晶体结构的稳定性以及抗高温腐蚀性能<sup>[9-10]</sup>,其中摩尔分数 3%~8%的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定的 ZrO<sub>2</sub>(YSZ)应用最为广泛。然而,YSZ 仅能实现较低温度范围内(<1250 °C)的相结构稳定<sup>[11]</sup>,难以满足热端部件超高温服役稳定性的要求。因此,开展涂层成分与结构设计,研发适应严苛环境下的抗氧化烧蚀涂层是结构材料热防护领域的重点内容。

高熵陶瓷是指含有至少 4 种组元,且各组元摩尔分数在 5%~35%之间的单相多元固溶体<sup>[12-13]</sup>。高熵陶瓷的可选成分范围广以及热力学稳定性优良,同时多组元协同作用赋予高熵陶瓷优于传统低熵陶瓷的力学性能和热物理性能<sup>[14-15]</sup>。将稀土稳定的 HfO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 拓展成为高熵陶瓷既可以提高物相稳定性,又可以改善过渡金属氧化物在极端高温环境中的服役性能。目前针对高熵氧化物的相稳定性开展了大量研究<sup>[16-18]</sup>,而高熵氧化物作为抗烧蚀涂层在高温环境服役时的抗烧蚀行为尚不清楚,涂层抗烧蚀机理尚不明确。

本研究通过高熵化设计并结合高温固相反应合成了三种具有不同稀土含量的高熵氧化物粉体,通过超音速大气等离子喷涂(SAPS)制备出高熵氧化物

涂层,探究稀土含量对过渡金属氧化物相结构演变、高熵氧化物涂层相稳定性以及抗烧蚀性能的影响,阐明高熵氧化物涂层烧蚀防护机理,为高熵氧化物涂层作为新一代热防护涂层的应用提供理论基础。

## 1 实验方法

### 1.1 高熵陶瓷粉体制备

研究采用高温固相反应制备高熵氧化物粉体,分别设置三组不同成分的高熵氧化物如表 1 所示。将 HfO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(纯度 99.9%,粒度 1~3 μm,秦皇岛一诺高新材料开发有限公司)作为原料,按照表 1 中各高熵氧化物的化学计量比进行称量配料。随后将原料粉体置于行星球磨机中球磨 4~6 h,获得混合均匀的料浆。再将料浆置于 70 °C 烘箱中充分干燥,获得混合均匀的原料粉体。最后使用高温热处理炉在空气气氛中对混合原料粉体进行热处理,热处理炉缓慢升温至 1500~1600 °C 并保持 8~12 h,获得高熵氧化物粉体。

### 1.2 涂层制备

研究采用热梯度化学气相渗透制备的 2.5D 针刺 C/C 复合材料(密度 1.65~1.70 g/cm<sup>3</sup>)作为基体材料。首先将 C/C 试样加工成 φ28 mm×5 mm 的圆柱形试样。随后,采用包埋法在 C/C 试样表面制备 SiC

表 1 研究中高熵氧化物的成分及组元摩尔比

Table 1 Compositions and component molar ratios of high-entropy oxides in this study

| Label | Constituent   | $\frac{n(\text{Hf} + \text{Zr})}{n(\text{Sm} + \text{Er} + \text{Y})}$ |
|-------|---|--|
| M1R3O | (Hf <sub>0.125</sub> Zr <sub>0.125</sub> Sm <sub>0.25</sub> Er <sub>0.25</sub> Y <sub>0.25</sub> )O <sub>2-δ</sub>  | 1/3  |
| M2R3O | (Hf <sub>0.2</sub> Zr <sub>0.2</sub> Sm <sub>0.2</sub> Er <sub>0.2</sub> Y <sub>0.2</sub> )O <sub>2-δ</sub>         | 2/3  |
| M3R3O | (Hf <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.25</sub> Sm <sub>0.167</sub> Er <sub>0.167</sub> Y <sub>0.167</sub> )O <sub>2-δ</sub> | 3/3  |

过渡层, 缓解陶瓷涂层与基体 C/C 之间的热膨胀系数的差异<sup>[19]</sup>。通过超音速等离子喷涂(SAPS)在包覆 SiC 过渡层的 C/C 复合材料表面制备高熵氧化物涂层, 详细的 SAPS 工艺参数见表 2。

### 1.3 抗烧蚀性能测试

研究采用氧-乙炔焰烧蚀设备对涂层的抗烧蚀性能进行测试, 氧-乙炔烧蚀焰由乙炔的氧化燃烧产生, 氧气的流量和压力分别设定为 0.244 L/s 和 0.400 MPa, 乙炔的流量和压力分别设定为 0.167 L/s 和 0.095 MPa。氧-乙炔焰的热流密度为 2.38~2.40 MW/m<sup>2</sup>, 烧蚀距离为 10 mm。对高熵氧化物涂层进行 180 s 的循环烧蚀测试, 单次循环的烧蚀时间为 60 s, 烧蚀循环次数为 3 次, 通过双色红外测温仪(Raytek MR1SCSF)测试烧蚀过程中涂层表面的温度。试样的质量烧蚀率( $R_m$ )和线烧蚀率( $R_l$ )的计算公式如下所示:

$$R_m = (m_0 - m_1) / t \quad (1)$$

$$R_l = (l_0 - l_1) / t \quad (2)$$

式中,  $m_0$  为试样烧蚀前的平均质量;  $m_1$  为试样烧蚀后的平均质量;  $l_0$  为试样烧蚀前的平均厚度;  $l_1$  为试样烧蚀后的平均厚度;  $t$  为烧蚀时间。

### 1.4 表征方法

通过 X 射线衍射(XRD,  $\chi$ Pert PRO)对高熵氧化物粉体、高熵氧化物涂层以及氧-乙炔焰烧蚀后涂层的物相组成进行表征。使用拉曼光谱(inVia Reflex)表征高熵氧化物粉体的物相结构。采用搭载能谱仪(EDS)的透射电子显微镜(TEM, Talos F200X)表征高熵氧化物粉体的微观结构以及元素组成。使用搭载 EDS 的扫描电子显微镜(SEM, SUPRA 55)表征高熵氧化物涂层烧蚀前后的微观形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高熵氧化物粉体表征

图 1(a)为 M2R3O 粉体的 XRD 图谱, 通过对比

表 2 高熵氧化物涂层的 SAPS 参数

Table 2 Parameters of SAPS for high-entropy oxide coatings

| Parameter   | Value   |
|---|---------|
| Current/A   | 410-430 |
| Voltage/V   | 100-120 |
| Primary gas Ar/(L·min <sup>-1</sup> )             | 65-70   |
| Second gas H <sub>2</sub> /(L·min <sup>-1</sup> ) | 3.5-5.0 |
| Powder flow Ar/(L·min <sup>-1</sup> )             | 5-7     |
| Spray distance/mm                                 | 100     |
| Powder feed rate/(g·min <sup>-1</sup> )           | 5-6     |

衍射图谱和各个单组元氧化物(HfO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)标准 PDF 卡片, M2R3O 衍射峰的排列规律与立方相 HfO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 相同, 而衍射峰的峰位不与任何单组元氧化物的标准衍射峰相同, 因此高熵氧化物 M2R3O 为以上五种单组元氧化物形成的一种单相多元固溶体<sup>[20-21]</sup>, 其晶体结构为萤石结构(空间群 Fm $\bar{3}$ m), 与其他类似成分的研究结果相似<sup>[22-24]</sup>。三种高熵氧化物的 XRD 图谱见图 1(b), 三者相似, 表明其具有相同的晶体结构。结合图 1(a)的分析结果, 三种高熵氧化物均具有立方缺陷萤石结构。三种高熵氧化物的理想晶体结构如图 1(c)所示, 五种金属阳离子随机无序地占据阳离子亚晶格, 而氧离子占据阴离子亚晶格。由于晶格中过渡金属离子与稀土金属离子具有不同的价态, 为了平衡晶格中的电荷, 阴离子亚晶格中会形成氧空位<sup>[25]</sup>。

对高熵氧化物进一步进行拉曼光谱分析, 如图 1(d)所示。拉曼光谱呈现出多个特征峰, 这些特征峰分别分布在 310~370、400~460、610~640 以及 660~680 cm<sup>-1</sup> 的范围, 这主要归因于特定晶体结构会对激光产生特定波长的散射。萤石结构会在拉曼位移 100~1000 cm<sup>-1</sup> 范围内出现 4 个特征结构峰(E<sub>g</sub>、F<sub>2g</sub>(1)、A<sub>1g</sub>、F<sub>2g</sub>(2)), 上述特征峰与拉曼光谱的结果相一致, 因此可认为三种高熵氧化物均具有缺陷萤石结构<sup>[26]</sup>, 这与 XRD 的表征结果(图 1(b))相一致。此外, 拉曼特征峰的峰宽较大, 这主要归因于多阳离子共同占据萤石结构中同一个 Wyckoff 位而产生较大的晶格应力<sup>[27]</sup>。

对 M2R3O 高熵陶瓷粉体进行 TEM 表征, 如图 2 所示。图 2(a)显示出 M2R3O 高熵氧化物颗粒的微观形貌, 颗粒粒径为 2~3  $\mu$ m。对图 2(a)标注区域进行高分辨 TEM 观察以及选区电子衍射分析, 结果如图 2(b~c)所示。从图 2(b)中可以观察到晶格条纹, 条纹间距为 0.301 nm。图 2(c)中选区电子衍射的花样呈现单晶衍射的特征, 且衍射花样符合缺陷萤石结构的衍射特征, 这与 XRD 的结果相一致(图 1(a))。图 2(d)显示出 M2R3O 颗粒的高角环形暗场像以及相应各个元素的 EDS 面分布图, 各元素在纳米尺度下均匀分布, 没有观察到元素偏析。在 M1R3O 粉体(图 S1)和 M3R3O 粉体(图 S2)的 TEM 表征中均可以观察到相似的结果。通过标定晶格条纹的间距计算出三种立方结构高熵氧化物的晶格常数( $a=b=c$ )分别为 5.27 Å(M1R3O), 5.21 Å(M2R3O), 5.14 Å(M3R3O), 与 XRD 精修图谱(图 S3)计算的结果(M1R3O: 5.27 Å, M2R3O: 5.22 Å, M3R3O: 5.17 Å)近似。综上所述, 可以认为实验成功制备了高熵陶瓷。

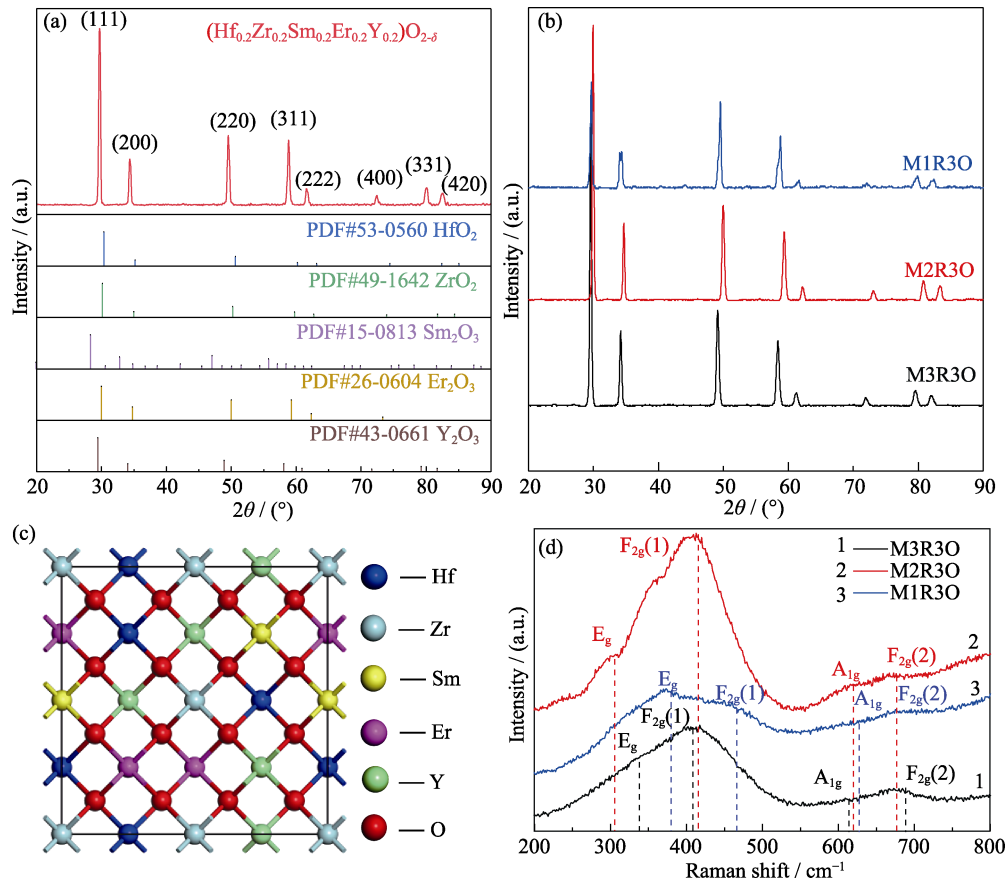


图 1 高熵氧化物粉体的物相表征

Fig. 1 Phase characterizations of high-entropy oxide powders

(a) XRD pattern of M2R3O and standard diffraction peaks for each single-component oxide; (b) XRD patterns of three high-entropy oxides; (c) Ideal crystal structure; (d) Raman spectra of three high-entropy oxides

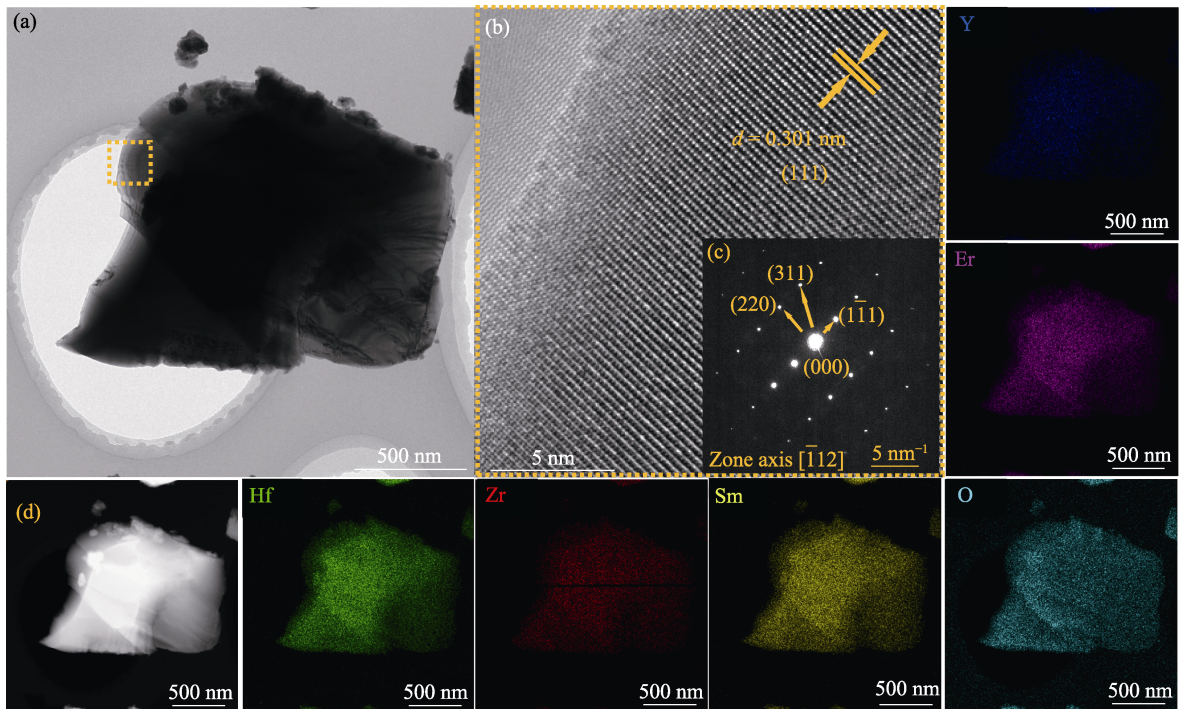


图 2 M2R3O 粉体的 TEM 测试分析

Fig. 2 TEM analyses of M2R3O powders

(a) Morphology; (b) High-resolution TEM (HRTEM) image; (c) Selective area electron diffraction (SAED) pattern; (d) High-angle annular dark field (HAADF) image and corresponding element mappings



## 2.2 高熵氧化物涂层表征

采用 SAPS 技术制备高熵氧化物涂层, 涂层表面和截面的微观形貌如图 3 所示。图 3(a~c)为三种高熵氧化物涂层的表面微观形貌, 三者均呈现熔融相与未熔化颗粒镶嵌的微观形貌<sup>[28-29]</sup>。从涂层的截面 SEM 照片(图 3(d~f))可以看出, 三种涂层与 SiC 层形成良好的机械啮合, 界面处结合紧密无开裂,

涂层内部不存在大尺寸孔隙或贯穿裂纹等缺陷, 涂层厚度均为 100~120  $\mu\text{m}$ 。

对三种高熵氧化物涂层进行 XRD 表征, 如图 4 所示。相比粉体的 XRD 图谱(图 1(a)), 喷涂涂层的 XRD 图谱未发生显著改变(图 4(a)), 表明三种高熵氧化物经过 SAPS 晶体结构未发生改变。图 4(b~d)分别为 M1R3O、M2R3O 以及 M3R3O 涂层的 XRD

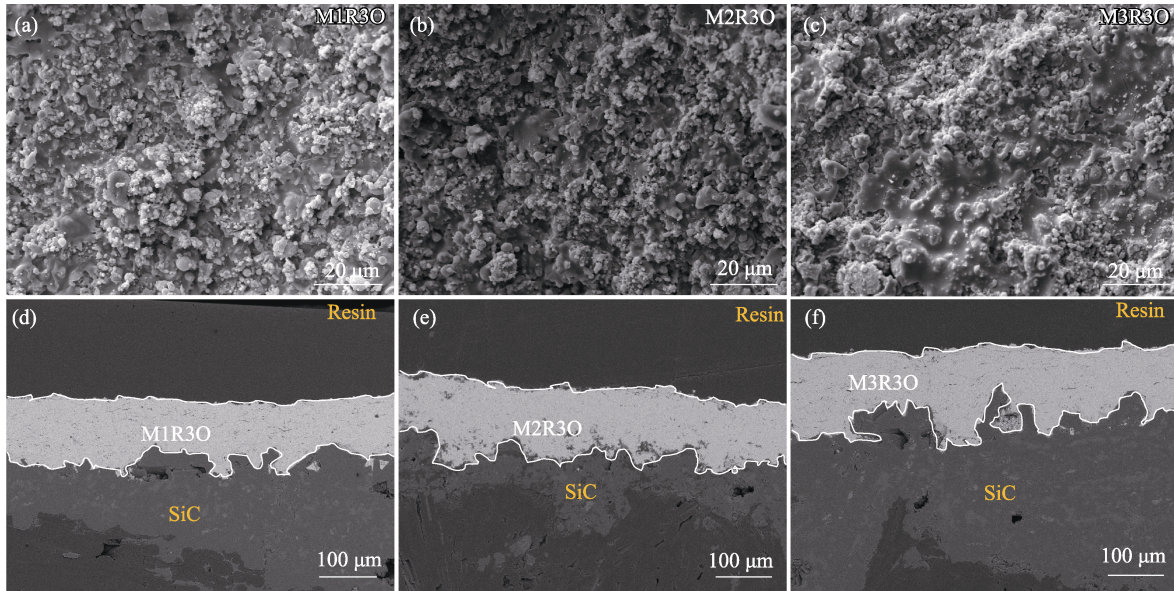


图 3 高熵氧化物涂层表面和截面的微观形貌

Fig. 3 Surface and cross-section morphologies of high-entropy oxide coatings (a, d) M1R3O coating; (b, e) M2R3O coating; (c, f) M3R3O coating

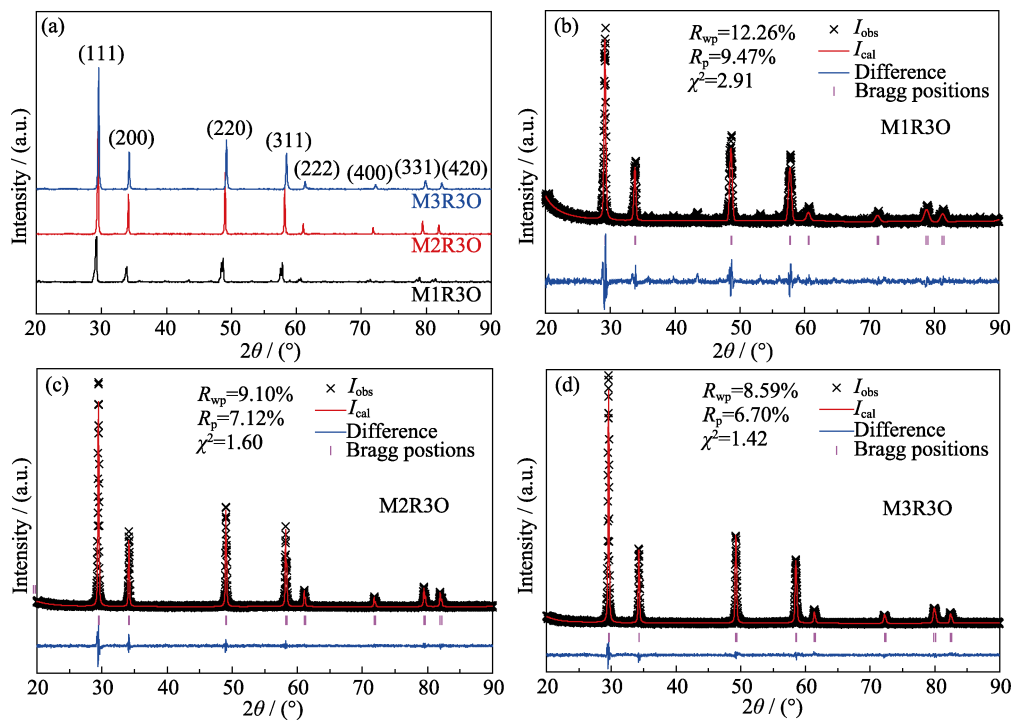


图 4 高熵氧化物涂层的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of high-entropy oxide coatings

(a) Full spectrum diffraction; (b) M1R3O coating and refinement pattern; (c) M2R3O coating and refinement pattern; (d) M3R3O coating and refinement pattern

精修图谱, 精修图谱的  $R_{wp}$ 、 $R_p$  以及  $\chi^2$  等参数均处于较低的水平。通过精修图谱计算出 M1R3O、M2R3O 以及 M3R3O 涂层的晶格常数分别为 5.26、5.21 以及 5.15 Å, 相比喷涂粉体仅发生微小改变, 相稳定性优异。

### 2.3 相结构演变与相稳定机理

进一步揭示稀土氧化物组元含量对固溶体相结构演变的影响, 图 5 为  $\text{HfO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$  (RE=Sm、Er、Y) 二元相图<sup>[30]</sup>。对于  $\text{HfO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  二元体系(图 5(a)), 随着稀土氧化物组元的摩尔分数从 50%(稀土氧化物与过渡金属氧化物摩尔比 3:3) 提高至 75%(稀土氧化物与过渡金属氧化物摩尔比 3:1), 1600 °C 呈现的物相组成由单相萤石相 F( $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) 转变为萤石相 F 和单斜相 B( $\text{C}2/\text{m}$ ) 的混合。对于  $\text{HfO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  二元体系(图 5(b)) 和  $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  二元体系(图 5(c)), 随着稀土氧化物组元摩尔分数提高, 1600 °C 呈现的物相组成均由单相萤石相 F 向萤石相 F 和立方相 C( $\text{Ia}\bar{3}$ ) 的混合相转变。对于  $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  二元体系(图 5(d)), 随着稀土氧化物组元摩尔分数提高, 1600 °C 呈现的物相组成始终保持单相立方相 C。对于  $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  二元体系(图 5(e)), 随着稀土氧化物组元摩尔分数的提高, 1600 °C 呈现的物相组成由萤石相 F 和立方相 C 的混合依次向单相立方相 C、立方相 C 和  $\text{Er}_6\text{ZrO}_{11}$  相的混合、单相  $\text{Er}_6\text{ZrO}_{11}$  相转变。对于  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  二元体系(图 5(f)), 1600 °C 呈现的物相组成始终保持为萤石相 F 和立方相 C 的混合相。对于二元固溶体, 在稀土含量较

低的情况下, 固溶体倾向于以过渡金属氧化物的萤石相 F 存在; 在稀土含量较高的情况下, 则倾向于以稀土氧化物的立方相 C 存在。

二元固溶体在本研究所设定的摩尔比条件下难以单相萤石相的结构存在。而引入多种稀土元素形成高熵氧化物在稀土含量较高或较低的情况下均以单相萤石结构存在, 这主要归因于高熵陶瓷的高熵效应<sup>[31]</sup>。结合相图, 具有单相萤石结构的固溶体随着温度升高, 不会再发生晶体结构转变而仅发生熔化, 这可以显著改善了过渡金属氧化物的相稳定性。

### 2.4 抗烧蚀性能测试

图 6 为烧蚀过程中三种高熵氧化物涂层的表面温度曲线。在烧蚀开始后的 5 s 内, 涂层表面的温度迅速升高至 2000 °C 以上, 随后涂层表面的温度缓慢升高达到平稳。每完成一个循环的烧蚀, 涂层表面的温度会迅速冷却至 ~1100 °C, 随后继续开始下一个循环的烧蚀。在两个烧蚀周期之间, 涂层会经历快速的冷却和升温过程, 这对涂层的抗热震性能提出了较高的要求<sup>[32]</sup>。涂层的表面温度受到其热导率(图 S4) 影响, 其中 M2R3O 涂层具有最低的热导率( $1.07\pm 0.09$  W/(m·K)), 因而在第一个烧蚀周期中呈现最高的表面温度。

图 7 为三种涂层经过不同循环次数烧蚀后的宏观形貌。M1R3O 涂层烧蚀 60 s 后, 涂层中心区出现小尺寸的密集孔洞(图 7(a)), 涂层的完整性受到损伤。随着烧蚀循环次数进一步增加, 涂层中心被完全剥蚀使 SiC 过渡层暴露(图 7(b, c)), 涂层失效。相比

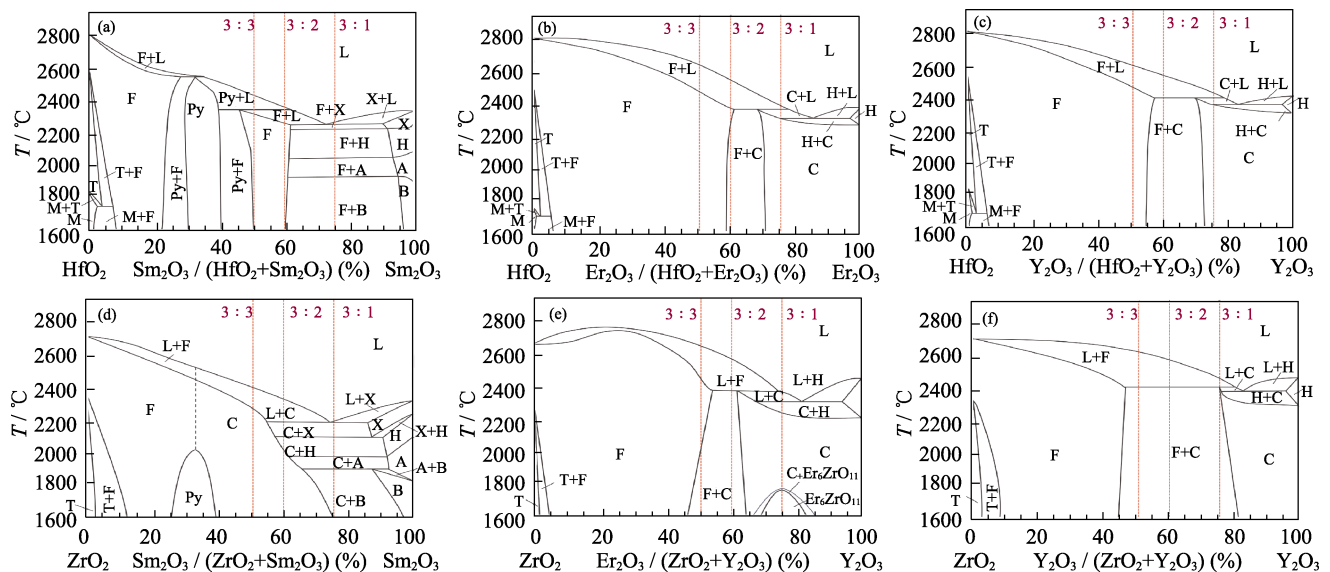


图 5  $\text{HfO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$  (RE=Sm、Er、Y) 二元相图<sup>[30]</sup>

Fig. 5 Binary phase diagrams of  $\text{HfO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$  (RE=Sm, Er and Y)<sup>[30]</sup>

(a)  $\text{HfO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ; (b)  $\text{HfO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ ; (c)  $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ; (d)  $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ; (e)  $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ ; (f)  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$



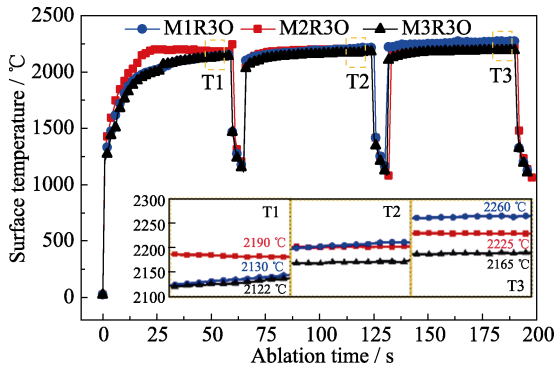


图 6 高熵氧化物涂层烧蚀过程的表面温度曲线  
 Fig. 6 Surface temperature curves of high-entropy oxide coatings during ablation

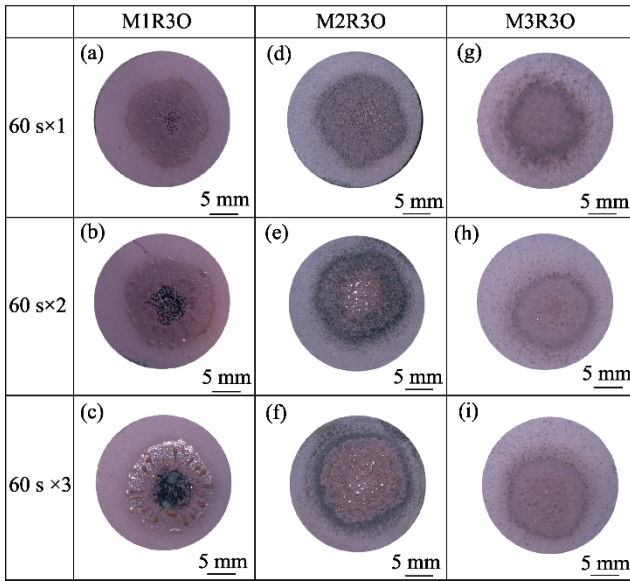


图 7 高熵氧化物涂层烧蚀后的宏观形貌  
 Fig. 7 Macro morphologies of high-entropy oxide coatings after ablation

M1R3O 涂层, M2R3O 涂层和 M3R3O 涂层在循环烧蚀后涂层未发生开裂剥落, 显示出优异的抗烧蚀性能。M2R3O 涂层表面烧蚀三循环后产生玻璃态的特征, 表明涂层在烧蚀过程中发生熔化, 但涂层未被高速气流冲刷剥蚀(图 7(f))。M3R3O 涂层在烧蚀后并

未出现类似的玻璃态特征, 表明其熔点更高。循环烧蚀后, M3R3O 涂层表面出现大量的胞状突起结构(图 7(i))。通过表征涂层表面的微观形貌, 进一步证实了 M2R3O 涂层(图 S5(a~c))表面熔化以及 M3R3O 涂层(图 S5(e~f), 表 S1)表面存在胞状玻璃相。

三种高熵氧化物涂层经不同循环次数烧蚀后的质量烧蚀率和线烧蚀率如图 8 所示。将图像以 0 mg/s 和 0 μm/s 为界分成四个相区(I, II, III, IV)。根据烧蚀率的定义, 当质量烧蚀率和线烧蚀率均为负值时(IV相区), 表明涂层烧蚀后的平均厚度和质量比烧蚀前增加, 烧蚀率处在该相区的涂层具有最优的抗烧蚀性能<sup>[33]</sup>。M1R3O、M2R3O 以及 M3R3O 涂层的烧蚀率分别处于 II、IV 以及 III 相区。M2R3O 涂层循环烧蚀后的质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 0.01 mg/s 和 -1.16 μm/s, 显著低于 M1R3O 涂层和 M3R3O 涂层, 呈现出最优的抗烧蚀性能。

为了揭示涂层的抗烧蚀机理, 对三种涂层烧蚀后的物相组成及微观形貌进行表征。图 9 所示为三种涂层烧蚀后的表面 XRD 图谱。从图 9(a)可以看出, 经过一次循环烧蚀后, M1R3O 涂层表面出现 SiC 的衍射峰, 表明涂层已经被高速气流剥蚀造成 SiC 过渡层暴露。随着烧蚀循环次数增加, SiC 和 SiO<sub>2</sub>

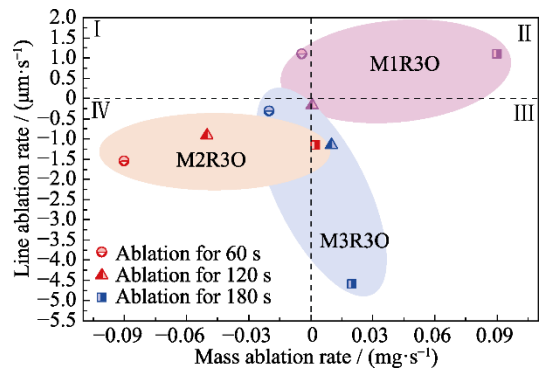


图 8 高熵氧化物涂层的质量烧蚀率与线烧蚀率  
 Fig. 8 Mass ablation ratios and line ablation ratios of high-entropy oxide coatings

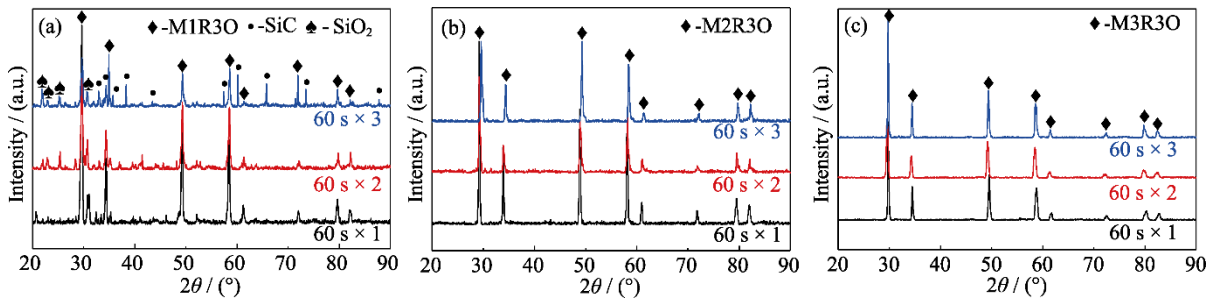


图 9 高熵氧化物涂层烧蚀后的 XRD 图谱  
 Fig. 9 XRD patterns of high-entropy oxide coatings after ablation  
 (a) M1R3O; (b) M2R3O; (c) M3R3O

衍射峰的强度逐渐增大,表明 SiC 过渡层暴露面积以及 SiC 氧化程度随着烧蚀时间延长而增加,这与 M1R3O 涂层烧蚀后宏观形貌观察到的结果相一致(图 7)。从图 9(b, c)中可以看出,烧蚀后 M2R3O 涂层与 M3R3O 涂层的 XRD 图谱仍呈现单相萤石结构的衍射峰,表明涂层烧蚀后 SiC 过渡层没有暴露以及固溶体的失稳分解,表现出优异的抗烧蚀性能以及相稳定性。

图 10 为涂层烧蚀后的截面微观形貌。M1R3O 涂层在烧蚀过程中被冲刷剥蚀(图 10(a)), M1R3O 涂层与 SiC 过渡层在烧蚀中心区完全分离,对区域 1 放大观察发现(图 10(b))涂层结构均匀致密,通过 EDS 元素点分析(图 10(c))发现 M1R3O 涂层烧蚀后的成分未发生明显改变,说明 M1R3O 涂层的失效原因主要是由涂层耐温性不足所导致。图 10(d)为 M2R3O 涂层烧蚀后的截面微观形貌,可以看出 M2R3O 涂层烧蚀后形成多孔结构,这与涂层表面微观形貌表征的结果相一致(图 S5)。涂层被烧蚀后

与 SiC 涂层仍保持良好的机械结合, SiC 涂层没有受到氧气的侵蚀而形成孔洞,未在界面处观察到  $\text{SiO}_2$  相形成,表明 M2R3O 涂层对基体提供了有效防护。对区域 2 放大观察(图 10(e))发现, M2R3O 涂层的致密度低于 M1R3O 涂层,结合点 2 的 EDS 点分析(图 10(f)),涂层未发生成分改变,这与 M2R3O 涂层烧蚀后 XRD 的表征结果(图 9(b))相一致,对比其他类型的氧化物涂层在烧蚀过程中微观形貌的演变规律<sup>[34]</sup>,发现造成涂层形貌改变的主要原因在于烧结作用。图 10(g)为 M3R3O 涂层烧蚀后的截面微观形貌,可以看出 M3R3O 涂层被部分剥蚀,过渡层 SiC 发生氧化形成少量的孔洞,但相较于 M1R3O 涂层,其剥蚀程度更小。在区域 3 的放大图(图 10(h))中, M3R3O 涂层也形成多孔的结构。对区域 3 进行 EDS 点分析(图 10(i)),涂层的元素组成并未发生明显变化。在层间应力的作用下, M3R3O 涂层与 SiC 过渡层间发生开裂,这主要是由烧蚀过程中涂层热膨胀失配所造成<sup>[35]</sup>。在图 10(g)中可以明显地观察到

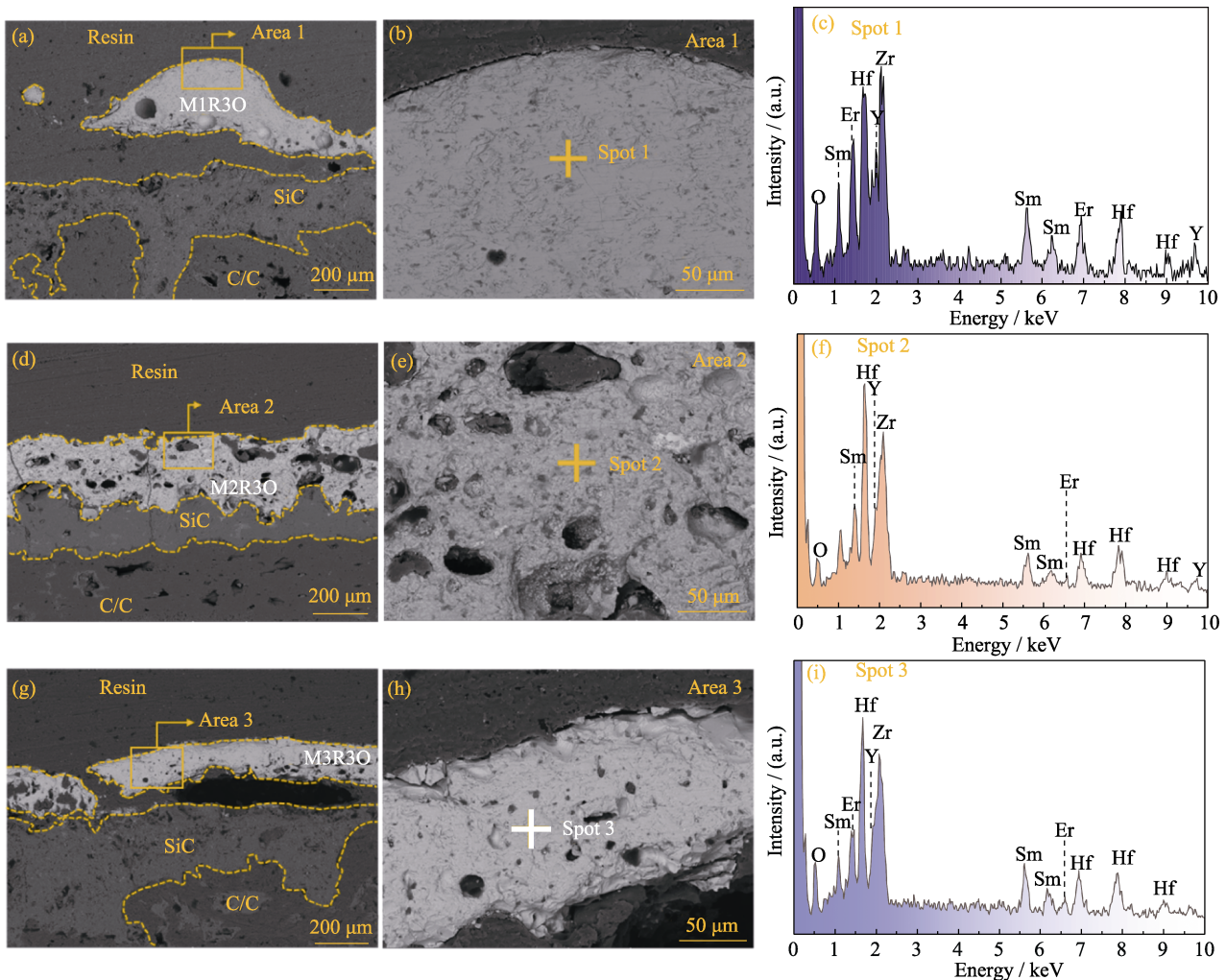


图 10 涂层循环烧蚀 180 s 后的截面微观形貌以及 EDS 分析

Fig. 10 Cross-section morphologies and EDS analyses of high-entropy oxide coatings after cyclic ablation for 180 s (a-c) M1R3O; (d-f) M2R3O; (g-i) M3R3O

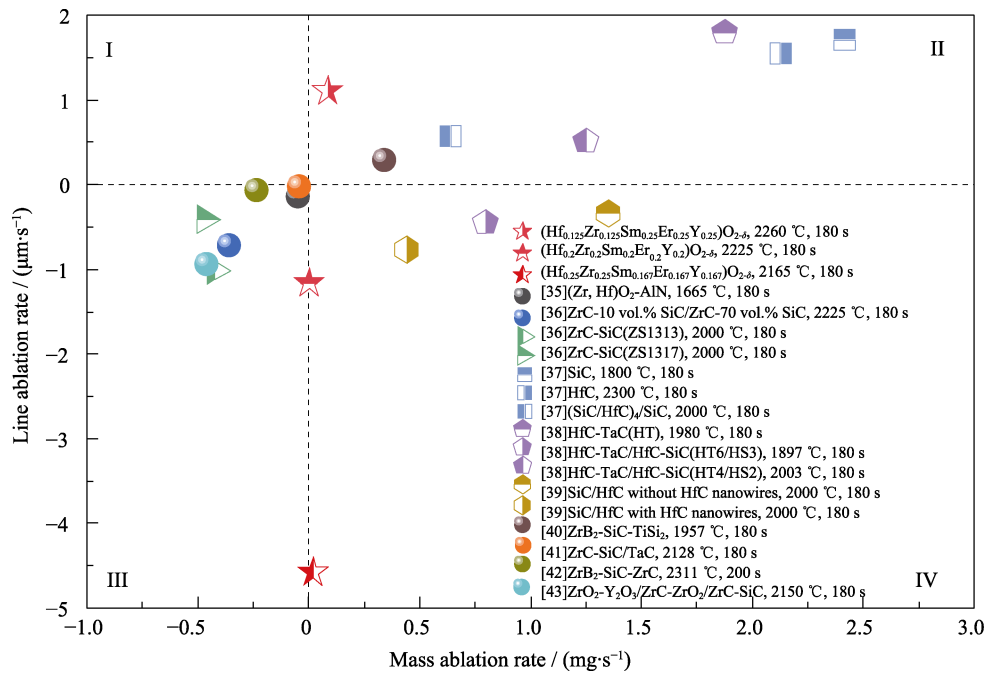


图 11 高熵氧化物涂层与其他涂层在相同烧蚀环境中的抗烧蚀性能比较

Fig. 11 Comparison of ablation resistances between high-entropy oxide coatings and other coatings in the same ablation environment

M3R3O 涂层与 SiC 内涂层之间形成的空隙, 这与涂层烧蚀后厚度显著增大的结果相一致(图 8), 并与宏观表面形貌(图 7)出现大量胞状突起的现象相一致。综上所述, M2R3O 涂层比 M1R3O 涂层和 M3R3O 涂层具有更加优异的抗烧蚀性能。

图 11 比较了本工作中三种高熵氧化物涂层与其他研究<sup>[35-43]</sup>报道的抗烧蚀涂层经过相同环境烧蚀后的线烧蚀率与质量烧蚀率。相比传统的超高温陶瓷 HfC 涂层或由 ZrC、ZrB<sub>2</sub>、TaC 以及 SiC 组成的复相超高温陶瓷涂层, M2R3O 涂层具有更接近于零的质量烧蚀率, 并且比单相 HfC、SiC 涂层的线烧蚀率更小。然而, 相比高导热(Zr, Hf)O<sub>2</sub>-AlN 涂层、HfC 纳米线增韧的 HfC 涂层以及多层复合的 ZrC-TaC/ZrC-SiC 涂层, M2R3O 涂层的抗烧蚀性能仍显不足。借鉴这些针对烧蚀环境而设计出的特殊结构, 以高熵氧化物为主要成分开展涂层结构的精细设计, 有望在本研究基础上进一步优化高熵陶瓷涂层的抗烧蚀性能, 为未来航空航天热端部件在极端环境下长期服役提供更加可靠的防护。

### 3 结论

利用固相反应和超音速等离子喷涂法在 C/C 复合材料表面制备出三种高熵氧化物涂层: (Hf<sub>0.125</sub>-Zr<sub>0.125</sub>Sm<sub>0.25</sub>Er<sub>0.25</sub>Y<sub>0.25</sub>)O<sub>2-δ</sub>(M1R3O)、(Hf<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.2</sub>Sm<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>)O<sub>2-δ</sub>(M2R3O)、(Hf<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.25</sub>Sm<sub>0.167</sub>Er<sub>0.167</sub>Y<sub>0.167</sub>)O<sub>2-δ</sub>(M3R3O)。

室温下, 高熵氧化物在稀土组元含量 50%~75%的较宽范围内均能保持单相萤石结构的稳定存在。在 2.38~2.40 MW/m<sup>2</sup> 的热流密度下对高熵氧化物涂层进行氧-乙炔循环烧蚀测试, 三种涂层表面的温度均高于 2100 °C, 其中 M2R3O 涂层与 M3R3O 涂层均表现出优异的高温服役稳定性, 在烧蚀过程中表面温度保持稳定, 温度升高量 < 43 °C。这两种涂层在烧蚀过程保持单相萤石结构, 未发生固溶体分解以及组元析出, 表现出优异的高温相稳定性。M2R3O 涂层经过 180 s 循环烧蚀后的质量烧蚀率与线烧蚀率分别为 0.01 mg/s 以及 -1.16 µm/s, 显著低于 M1R3O 涂层(0.09 mg/s 和 1.34 µm/s)以及 M3R3O 涂层(0.02 mg/s 和 -4.51 µm/s), 相比另两种高熵氧化物涂层呈现出更优异的抗烧蚀性能, 可以对 C/C 复合材料进行有效防护。

#### 补充材料:

与本文相关的补充材料请登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230370> 查阅。

#### 参考文献:

- [1] NI D, CHENG Y, ZHANG J, *et al.* Advances in ultra-high temperature ceramics, composites, and coatings. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11**(1): 1.
- [2] DU H. Research progress on integrated thermal management and key technology of hypersonic vehicles. *Equipment Environmental Engineering*, 2023, **20**(1): 43.



- [3] REGHU V R, SHANKAR V, RAMASWAMY P. Challenges in plasma spraying of 8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> thermal barrier coatings on Al alloy automotive piston and influence of vibration and thermal fatigue on coating characteristics. *Materials Today: Proceedings*, 2018, **5(11)**: 23927.
- [4] WANG J, LU X, HU M, *et al.* Phase stability, thermophysical properties, thermal shock behavior and CMAS resistance of Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> co-stabilized ZrO<sub>2</sub> TBCs. *Surface and Coatings Technology*, 2023, **467**: 129679.
- [5] LI C, FAN H, NI L, *et al.* Phase transformation and thermal conductivity of the APS Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped HfO<sub>2</sub> coating with hybrid structure. *Ceramics International*, 2022, **48(14)**: 19633.
- [6] WU Y, HONG D, ZHONG X, *et al.* Research progress on hafnium-based thermal barrier coatings materials. *Ceramics International*, 2023, **49(13)**: 21133.
- [7] WU H, DUAN Y, LIU K, *et al.* First-principles study of phase transition and band structure of ZrO<sub>2</sub> under pressure. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **645**: 352.
- [8] MANDAL G, JANA R, SAHA P, *et al.* Study of structural phase transition of HfO<sub>2</sub> at high pressure. *Materials Today: Proceedings*, 2016, **3(9)**: 2997.
- [9] PAN L, HE L, NIU Z, *et al.* Corrosion behavior of ytterbium hafnate exposed to water-vapor with Al(OH)<sub>3</sub> impurities. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43(2)**: 612.
- [10] HE L, PAN L, ZHOU W, *et al.* Thermal corrosion behavior of Yb<sub>4</sub>Hf<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramics exposed to calcium-ferrum-alumina-silicate (CFAS) at 1400 °C. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43(9)**: 4114.
- [11] LIU X Y, CHE J W, YI H, *et al.* Influence of powder states on the composition and phase stability of LZ/YSZ composite thermal barrier coatings. *Ceramics International*, 2018, **44(16)**: 20291.
- [12] LIU D, WEN T, YE B, *et al.* Synthesis of superfine high-entropy metal diboride powders. *Scripta Materialia*, 2019, **167**: 110.
- [13] YE B, WEN T, NGUYEN M C, *et al.* First-principles study, fabrication and characterization of (Zr<sub>0.25</sub>Nb<sub>0.25</sub>Ti<sub>0.25</sub>V<sub>0.25</sub>)C high-entropy ceramics. *Acta Materialia*, 2019, **170**: 15.
- [14] SUN L, REN X, DU T, *et al.* High entropy engineering: new strategy for the critical property optimizations of rare earth silicates. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **36(4)**: 339.
- [15] SUN Y, YE L, ZHAO W, *et al.* Synthesis of high entropy carbide nano powders via liquid polymer precursor route. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(4)**: 393.
- [16] ANAND G, WYNN A P, HANDLEY C M, *et al.* Phase stability and distortion in high-entropy oxides. *Acta Materialia*, 2018, **146**: 119.
- [17] PIANASSOLA M, ANDERSON K L, SAFIN J, *et al.* Tuning the melting point and phase stability of rare-earth oxides to facilitate their crystal growth from the melt. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11(9)**: 1479.
- [18] SUN J, GUO L, ZHANG Y, *et al.* Superior phase stability of high entropy oxide ceramic in a wide temperature range. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42(12)**: 5053.
- [19] LI Y, LIU Y, 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.
- [20] GUO X, ZHANG Y, LI T, *et al.* High-entropy rare-earth disilicate (Lu<sub>0.2</sub>Yb<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Tm<sub>0.2</sub>Sc<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: a potential environmental barrier coating material. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42(8)**: 3570.
- [21] WANG J, WU F, ZOU R, *et al.* High-entropy ferroelastic rare-earth tantalite ceramic: (Y<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.2</sub>Sm<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.2</sub>Dy<sub>0.2</sub>)TaO<sub>4</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, **104(11)**: 5873.
- [22] ZHANG F, GUO M, MIAO Y, *et al.* Preparation and sintering behavior of high entropy ceramic (Zr<sub>1/7</sub>Hf<sub>1/7</sub>Ce<sub>1/7</sub>Y<sub>2/7</sub>La<sub>2/7</sub>)O<sub>2-δ</sub>. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(4)**: 372.
- [23] ZHAO Z, CHEN H, XIANG H, *et al.* (Y<sub>0.25</sub>Yb<sub>0.25</sub>Er<sub>0.25</sub>Lu<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>(Zr<sub>0.5</sub>Hf<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: a defective fluorite structured high entropy ceramic with low thermal conductivity and close thermal expansion coefficient to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, **39**: 167.
- [24] GILD J, SAMIEE M, BRAUN J L, *et al.* High-entropy fluorite oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38(10)**: 3578.
- [25] WRIGHT A J, WANG Q, HU C, *et al.* Single-phase duodenary high-entropy fluorite/pyrochlore oxides with an order-disorder transition. *Acta Materialia*, 2021, **211**: 116858.
- [26] ZHOU L, LI F, LIU J, *et al.* High-entropy thermal barrier coating of rare-earth zirconate: a case study on (La<sub>0.2</sub>Nd<sub>0.2</sub>Sm<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> prepared by atmospheric plasma spraying. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40(15)**: 5731.
- [27] DA COSTA PINTO C, CHAUDHURI P, GHOSH A, *et al.* Mechanical alloying synthesis of Sm<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> defect fluorite and structural characterization by X-ray diffraction, Raman spectroscopy and DFT calculation. *Ceramics International*, 2021, **47(7)**: 8936.
- [28] FENG G, YAO X, YU Y, *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.
- [29] HU D, ZHANG Y, DONG Z, *et al.* Relationship analyses on environmental factors-ablation performance based on ZrC-TaC system: oxygen partial pressure and gas flow scouring. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43(6)**: 2331.
- [30] ANDRIEVSKAYA E R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28(12)**: 2363.
- [31] ANANDKUMAR M, TROFIMOV E. Synthesis, properties, and applications of high-entropy oxide ceramics: current progress and future perspectives. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **960**: 170690.
- [32] HU D, FU Q, TONG M, *et al.* Multiple cyclic ablation behaviors of multilayer ZrC-TaC coating with ZrC-SiC interface layer. *Corrosion Science*, 2022, **200**: 110215.
- [33] ZE Y, WANG D, XIONG X, *et al.* Ablation-resistant carbide Zr<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>C<sub>0.74</sub>B<sub>0.26</sub> for oxidizing environments up to 3000 °C. *Nature Communications*, 2017, **8**: 15836.
- [34] GU S, ZHANG S, LIU F, *et al.* New anti-ablation candidate for carbon/carbon composites: preparation, composition and ablation behavior of Y<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> coating under an oxyacetylene torch. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38(15)**: 5082.
- [35] YU Y, FENG G, JIA Y, *et al.* Nanosized (Zr, Hf)O<sub>2</sub> coating reinforced by AlN whiskers for the ablation protection of SiC coated C/C composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43(9)**: 3959.
- [36] FENG G, LI H, YAO X, *et al.* Investigation on the relationship between multilayer architecture and ablation behavior using an oxyacetylene torch. *Corrosion Science*, 2022, **198**: 110104.
- [37] ZHANG J, ZHANG Y, 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.
- [38] FENG G, LI H, YAO X, *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.
- [39] REN J, ZHANG Y, ZHANG P, *et al.* Ablation resistance of HfC coating reinforced by HfC nanowires in cyclic ablation environment. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37(8)**: 2759.
- [40] LI J, ZHANG Y, WANG H, *et al.* Long-life ablation resistance ZrB<sub>2</sub>-SiC-TiSi<sub>2</sub> ceramic coating for SiC coated C/C composites under oxidizing environments up to 2200 K. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **824**: 153934.
- [41] ZHANG Y, SUN J, GUO L, *et al.* Ablation behavior under oxyacetylene torch of ZrC coating modified by SiC/TaC nanocomposites. *Corrosion Science*, 2022, **205**: 110423.
- [42] ZHANG Y, HU H, ZHANG P, *et al.* SiC/ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC multilayer coating for carbon/carbon composites against ablation. *Surface and Coatings Technology*, 2016, **300**: 1.
- [43] FENG G, CHEN L, YAO X, *et al.* Design and characterization of zirconium-based multilayer coating for carbon/carbon composites against oxyacetylene ablation. *Corrosion Science*, 2021, **192**: 109785.

补充材料:

## C/C 复合材料高熵氧化物涂层抗烧蚀性能

郭凌翔, 唐颖, 黄世伟, 肖博澜, 夏东浩, 孙佳

(西北工业大学 超高温结构复合材料国防科技重点实验室, 纤维增强轻质复合材料陕西省重点实验室, 西安 710072)

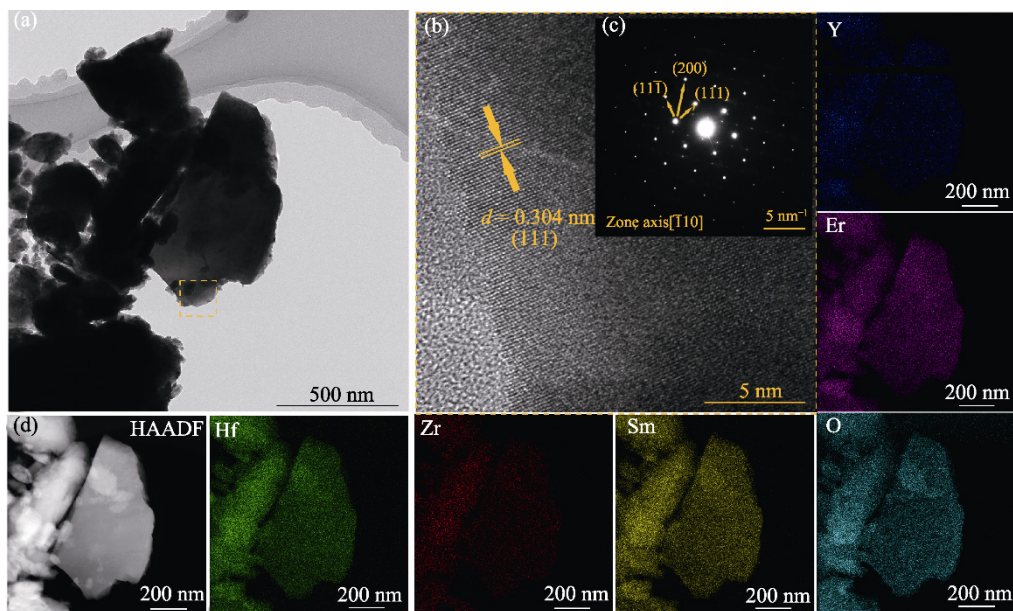


图 S1 M1R3O 粉体的 TEM 测试分析

Fig. S1 TEM analysis of M1R3O powders

(a) Morphology; (b) HRTEM image; (c) SAED pattern; (d) HAADF image and its corresponding element mappings

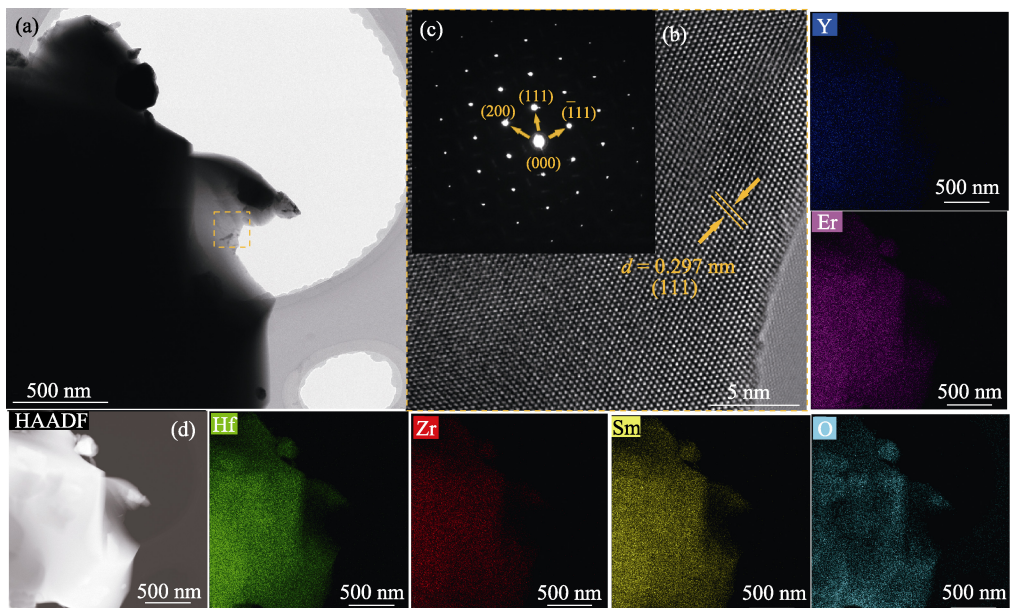


图 S2 M3R3O 粉体的 TEM 测试分析

Fig. S2 TEM analysis of M3R3O powders

(a) Morphology; (b) HRTEM image; (c) SAED pattern; (d) HAADF image and its corresponding element mappings

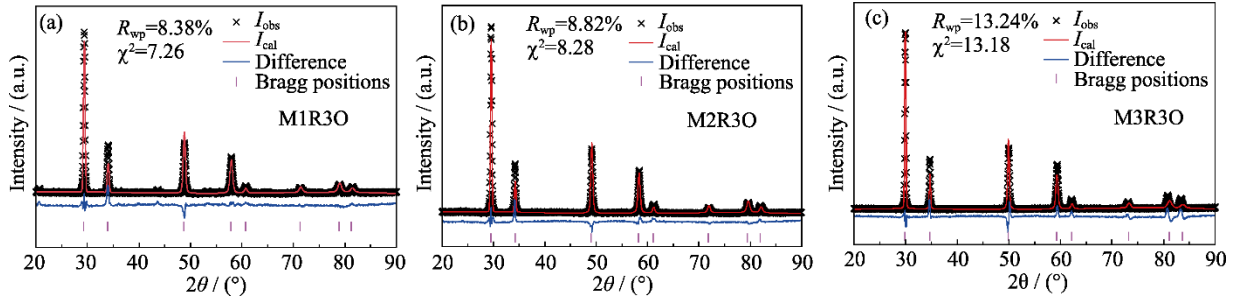


图 S3 高熵氧化物粉末的 XRD 精修图谱

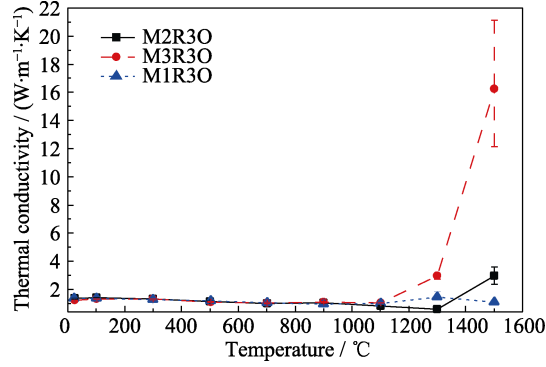
Fig. S3 XRD refinement patterns of high-entropy oxide powders  
(a) M1R3O; (b) M2R3O; (c) M3R3O

图 S4 高熵氧化物的热导率

Fig. S4 Thermal conductivities of high-entropy oxides

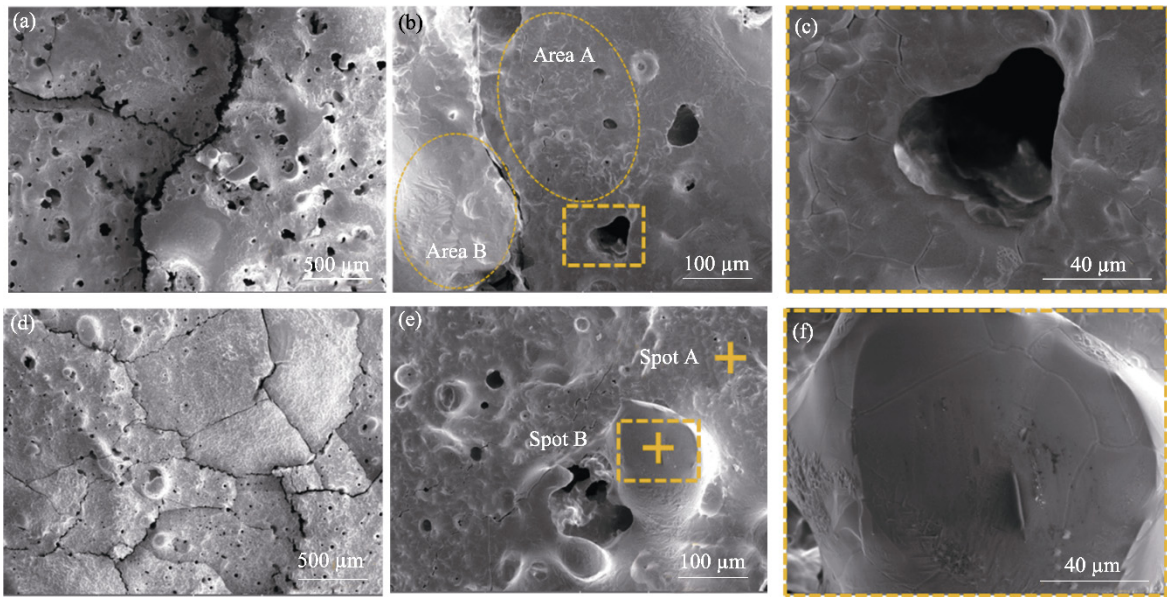


图 S5 高熵氧化物涂层烧蚀后的表面微观形貌

Fig. S5 Surface microstructures of high-entropy oxide coatings after ablation  
(a-c) M2R3O coatings; (d-f) M3R3O coatings

表 S1 EDS 元素点扫描分析

Table S1 EDS element point scanning analysis

|                     | Hf   | Zr  | Sm  | Er  | Y    | Si  | O    |
|---------------------|------|-----|-----|-----|------|-----|------|
| Spot A/(%, in atom) | 10.5 | 5.6 | 9.3 | 8.5 | 8.4  | —   | 57.7 |
| Spot B/(%, in atom) | 5.6  | 4.7 | 5.1 | 8.7 | 10.4 | 3.8 | 61.7 |