https://doi.org/10.12442/j.issn.1002-185X.20230768

放电等离子烧结制备La_2O_3/LaB_6改性ZrC-SiC陶瓷及其抗烧蚀性能

解 静，滕程程，孙国栋，李 辉，贾 研，赵 鹏
（长安大学 材料科学与工程学院，陕西 西安 710061）

摘 要：为了提高ZrC-SiC陶瓷的抗烧蚀性能，采用放电等离子烧结法在1600℃/50 MPa条件下制备了一系列不同含量La_2O_3和LaB_6改性的ZrC-SiC复相陶瓷，在热流密度为2380 kW/m^{2}的氧乙炔焰下考核了材料的抗烧蚀性能。结果表明：La_2O_3和LaB_6的加入不仅提高了ZrC-SiC的烧结性能，致密度增加，还提升了其抗热震性能。随着添加量的加大，烧蚀后试样表面氧化层从破裂逐渐趋于完整。相比而言，La_2O_3改性后烧蚀表面形成的ZrO_2-$La_2Zr_2O_7$固溶层仍存在较多的孔洞和裂纹，而且与内部陶瓷结合差，防护效果有限。LaB_6加入后，烧蚀过程中低熔点硼化物的挥发可将材料的烧蚀温度降低约300 ℃，试样烧蚀中心表面形成热稳定性好的$La_2Zr_2O_7$-$LaBO_3$-ZrO_2外氧化层和粘结性佳的富镧Zr-O-La-B内氧化层，该双层结构的保护膜成为阻挡氧化气流进入材料内部的密实屏障，有效提高了材料的抗烧蚀性能，添加20vol% LaB_6的ZrC-SiC综合抗烧蚀性能最佳。氧乙炔烧蚀60 s后，其质量烧蚀率和线性烧蚀率分别为7.5×10^{-4} g/s和2.1×10^{-3} mm/s。

关键词：放电等离子烧结；抗烧蚀性能；ZrC-SiC；La_2O_3；LaB_6
中图法分类号：TQ174.75$^+$8.22 **文献标识码**： **文章编号**：1002-185X(2025)04-0975-08

1 引 言

碳化锆（ZrC）是一种典型的超高温陶瓷材料，具有高熔点、高硬度、固相稳定性、低蒸发、高断裂强度、高导电性和高导热性的独特性能[1]，在航空航天、核工业等领域的超高温环境中极具应用前景。但是，氧化敏感性往往使其优异的性能难以在好氧环境中充分发挥[2]，在大约400 ℃时发生明显氧化，其氧化产物ZrO_2会发生相变，高温下ZrO_2是四方相，冷却至室温会转变成单斜相，同时伴随着体积膨胀，这种相变伴随着高热膨胀系数和高热导率，致使氧化层在热瞬变时破裂和脱落，极大地限制了其作为超高温陶瓷的实际应用[3]。在ZrC中加入SiC可以改善其高温稳定性和韧性[4–7]，在1700 ℃氧化环境下，SiC氧化后可形成均匀、连续、致密、低氧渗透率和可愈合裂纹的SiO_2玻璃层，从而提高材料的抗氧化性[8]。但温度超过1700 ℃，由于形成的SiO挥发，SiO_2的失效是不可避免的，氧化层的保护作用显著降低，保护层不足以覆盖表面出现的裂纹和孔洞等缺陷，从而导致防护能力损失[9]，限制了其在超高温有氧环境中的应用。

稀土化合物具有独特的化学性质，在提高超高温陶瓷的抗氧化性能方面引起了相当大的兴趣。特别是稀土化合物La_2O_3和LaB_6，通过在暴露于氧气时形成玻璃相来愈合裂纹[10]，可以使保护层在高温下具有更高的粘度和更低的挥发速率，为材料提供更有效的抗氧化防护[11–13]。Jia等[14]在C/C复合材料表面制备了15vol% La_2O_3改性的ZrC涂层，该涂层在烧蚀过程中形成了含有m-ZrO_2颗粒和$La_{0.1}Zr_{0.9}O_{1.95}$-$La_2Zr_2O_7$熔融相的高热稳定性、低氧扩散率的氧化膜，在2160 ℃下可保护C/C复合材料至少700 s。Liu等[15]发现SiC-LaB_6-ZrB_2陶瓷在等离子火焰烧中形成具有良好自愈能力和稳定性的ZrO_2-La_2O_3-SiO_2氧化膜，可以抑制材料的进一步烧蚀。Chen等[16]在研究La_2O_3改性C_f/ZrB_2-SiC复合材料时发现，在烧蚀表面形成微米级的ZrO_2-La_2O_3-SiO_2液相层，减少了SiO_2的蒸发，降低了复合材料的烧蚀率。Fang等[17]采用前驱体浸渍和热解法制备LaB_6掺杂的C/C-ZrC-SiC复合材料，由于LaB_6的反应烧结效应，在基体中建立了致密的陶瓷骨架，对致密化和抗烧蚀起着至关重要的作用。姚西媛等[18]采用包埋法制备了La_2O_3改性ZrB_2-SiC涂层，结果表明：生成的La-Si-O复合玻璃层与热稳定相$ZrSiO_4$的协同作用可使材料具有优异的抗氧化和热冲击保护能力。

然而，目前La_2O_3/LaB_6-ZrC-SiC陶瓷的制备主要采用传统热压烧结工艺[19–20]，该方法制备温度高，这会导致

收稿日期：2024-04-28
基金项目：国家自然科学基金（51902028，52272034）；陕西省重点研发计划（2023JBGS-15）；长安大学中央高校基本科研业务费专项资金（300102312406，300102313202）
作者简介：解 静，女，1986年生，博士，副教授，长安大学材料科学与工程学院，陕西 西安 710061，E-mail：xiejing@chd.edu.cn

晶粒过度生长，不同相发生偏聚，破坏界面微观结构，对材料性能的提升带来不利影响，而放电等离子烧结（SPS）同时使用压力和快速加热/冷却来实现粉末的高速固结[21]。同时，脉冲电流直接通过粉末压块时产生的等离子体对颗粒起到清洁活化的作用，这导致烧结过程被强烈加速[22–23]，在几分钟可获得组织均匀的致密材料，在陶瓷材料制备中更具吸引力[24]。

因此，本工作采用 SPS 制备不同含量的 La_2O_3/LaB_6 改性 ZrC-SiC 陶瓷，并系统研究 La_2O_3/LaB_6 含量对复相陶瓷物相组成、微观形貌和烧蚀性能的影响规律，对比分析 La_2O_3 和 LaB_6 对氧化层结构演变的作用机制，揭示其烧结机理。

2　实 验

SiC（平均粒径 0.5 μm、纯度 99%，秦皇岛一诺材料有限公司）、ZrC（平均粒径 0.5~1 μm，纯度 99%，秦皇岛一诺材料有限公司）、LaB_6（25 μm，纯度 99%，上海麦克林生化科技有限公司）和水热法自制 La_2O_3 粉体（平均粒径 135 nm）为起始粉末。SPS 法制备 La_2O_3/LaB_6 改性 ZrC-SiC 陶瓷工艺流程如图 1 所示。首先，将 ZrC-25vol% SiC 陶瓷粉及不同含量 La_2O_3/LaB_6（5vol%、10vol%、15vol% 和 20vol%）以乙醇为溶剂球磨 6 h，得到的陶瓷浆再经过旋转干燥、研磨和过筛，获得均匀混合的陶瓷粉体。然后，将粉末装入直径为 20 mm 的石墨模具中，再放入 SPS 炉（上海晨华科技股份有限公司，SPS-3T-3H-MIN）中进行烧结。烧结过程在真空气氛下进行，烧结温度和压力分别为 1600 ℃和 50 MPa，升温速率为 150 ℃/min，保温 10 min。待试样冷却至室温后取出，经过 80#~2000#研磨盘逐级研磨与抛光再用于后续测试与表征。将不同 La_2O_3/LaB_6 含量改性的 ZrC-SiC 陶瓷材料分别标记为 ZS、ZSO-5、ZSO-10、ZSO-15、ZSO-20、ZSB-5、ZSB-10、ZSB-15 和 ZSB-20。

采用氧-乙炔烧蚀设备测试 La_2O_3/LaB_6-ZrC-SiC 材料的抗烧蚀性能，热流密度为 2380 kW/m^2。氧气的压力和流量分别为 0.4 MPa 和 0.24 L/s，乙炔的压力和流量分别为 0.095 MPa 和 0.18 L/s。火焰喷嘴内径 2 mm，与试样表面中心距离为 10 mm，烧蚀时间 60 s，烧蚀过程中采用红外仪测定试样中心表面温度。烧蚀前后，测量试样中心厚度与质量计算材料的线烧蚀率和质量烧蚀率，如式（1）和式（2）：

$$R_l = \frac{l_0 - l_t}{t} \tag{1}$$

$$R_m = \frac{m_0 - m_t}{t} \tag{2}$$

式中：R_l 和 R_m 分别为线烧蚀率和质量烧蚀率；l_0 和 l_t 分别为烧蚀前后中心厚度；m_0 和 m_t 分别是烧蚀前后试样质量；t 为烧蚀时间。

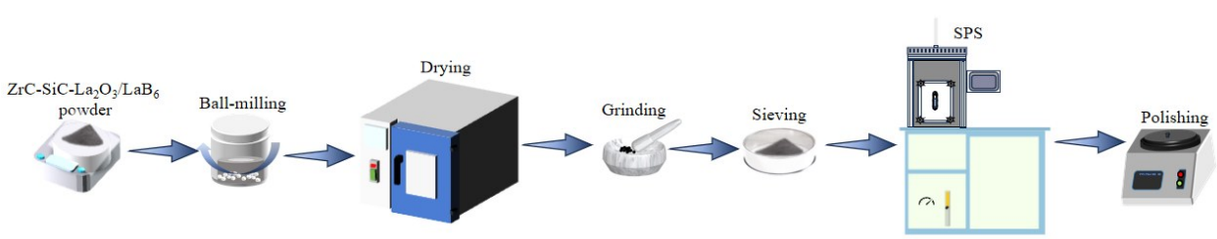


图 1　La_2O_3/LaB_6 改性 ZrC-SiC 陶瓷的制备流程图

Fig.1　Preparation flowchart of La_2O_3/LaB_6 modified ZrC-SiC ceramics

利用排水法和混合法则计算试样的体积密度和理论密度。采用 X 射线衍射仪（XRD，D8-advance）进行物相分析，利用扫描电镜（SEM，GeminiSEM360）和能谱仪对试样进行微观形貌观察和元素分析。

3　结果与讨论

3.1　材料的显微结构

图 2 所示为 SPS 烧结后试样的 XRD 图谱。ZS 由 ZrC、SiC 和少量的 SiO_2 组成，SiO_2 的出现主要来源于原料粉体中的氧杂质。样品 ZSO 中除了 ZrC 和 SiC 还伴有 $La_2Si_2O_7$ 的生成，这是 La_2O_3 和 SiO_2 反应的产物（式（3）），且随着 La_2O_3 体积分数的增加，$La_2Si_2O_7$ 的含量逐渐升高。ZSB 试样的主要物相包括：ZrC、SiC、LaB_6、$La_2Si_2O_7$

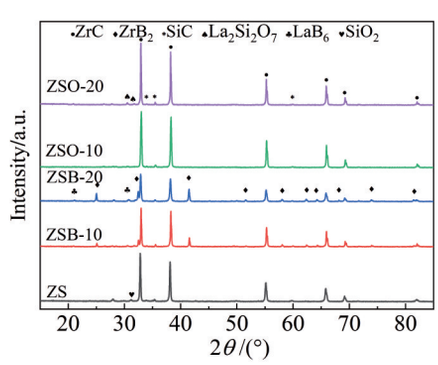


图 2　SPS 烧结样品的 XRD 图谱

Fig.2　XRD patterns of SPSed samples

和 ZrB_2，ZrB_2 是由 ZrC 和 LaB_6 的反应（式（4））产生的。

$$La_2O_3 + 2SiO_2 = La_2Si_2O_7 \quad (3)$$

$$2ZrC + LaB_6 = 2ZrB_2 + LaC_2 + 2B \quad (4)$$

SPS 烧结样品的相对密度如图 3 所示。ZS 相对密度最小，仅有 93%。随着 La_2O_3 和 LaB_6 的加入，ZSO 和 ZSB 的致密度得到较大提升，ZSO-20 和 ZSB-20 的相对密度分别为 96% 和 97%。相关研究表明，La 化合物可以改善 ZrC 基陶瓷的烧结性能，提高致密度[14,17]。而 ZSB 试样整体的致密度略高于 ZSO 的，说明 LaB_6 助烧结作用更优，这可能和 SPS 烧结过程中低熔点硼化物的形成有关，再加上颗粒之间放电产生局部高温，形成一定的液相，促进烧结时表面扩散和传质作用，提高试样的相对密度。

图 4 为 SPS 烧结样品的表面形貌和能谱分析。ZS 表面整体较致密，亮白色 ZrC 和暗灰色 SiC 均匀分布，但可以看到明显的孔隙。样品 ZSO 和 ZSB 致密度提高，由元素面分布图（图 4d）可以看出，ZSO 中 C、O 元素分布均匀，而 Si 和 Zr 的分布互补，La 元素更多地集中在 Si 分布区域，这与 XRD 中 $La_2Si_2O_7$ 的形成相符。ZSB 中 La 元素的分布与 ZSO 中的呈现出类似规律，均匀分布的 B 元素说明 ZrB_2 和 LaB_6 在试样中分散均匀，如图 4e。

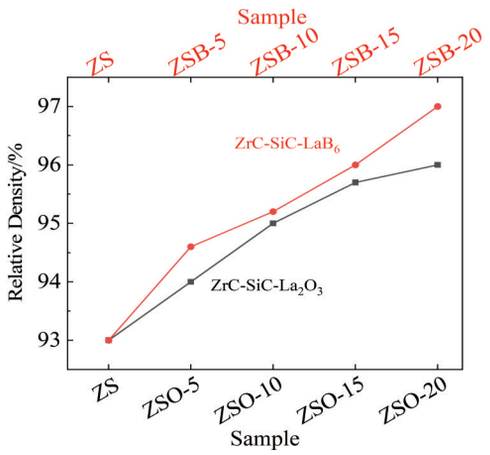


图 3　SPS 烧结样品的相对密度

Fig.3　Relative densities of SPSed samples

3.2　材料的抗烧蚀性能

图 5 为样品烧蚀率变化曲线。ZS 试样的线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 7.8×10^{-3} mm/s 和 0.5×10^{-4} g/s，随着 La_2O_3 和 LaB_6 的加入，试样的质量烧蚀率持续增大，而在相同添加量条件下，ZSB 高于 ZSO，ZSO-20 和 ZSB-20 的质量烧蚀率分别为 6.4×10^{-4} 和 7.5×10^{-4} g/s。然而，ZSO 的

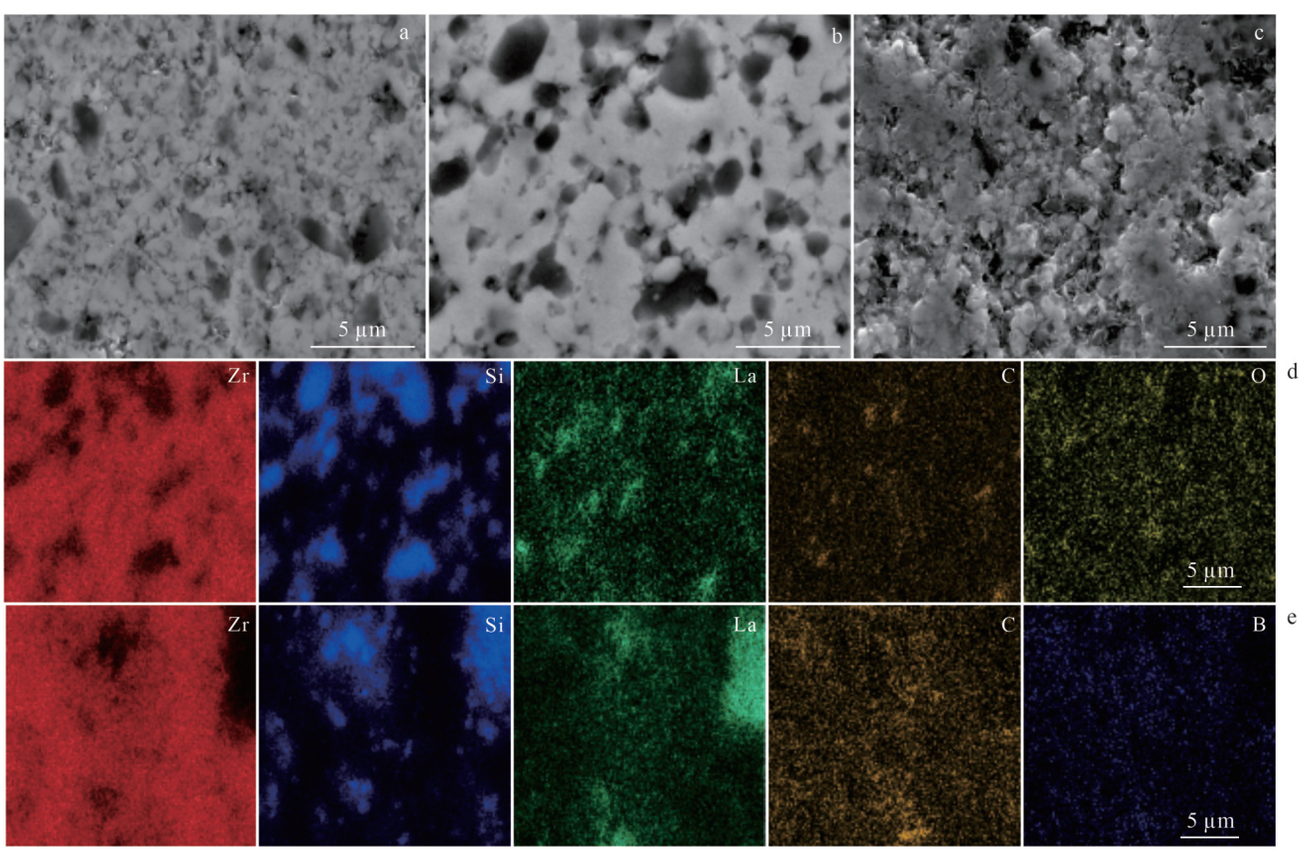


图 4　SPS 烧结样品抛光表面的 SEM 形貌和元素面分布图

Fig.4　SEM images of polished surface of SPSed samples: (a) ZS, (b) ZSO-15, and (c) ZSB-15; EDS mappings of Fig.4b (d) and Fig.4c (e)

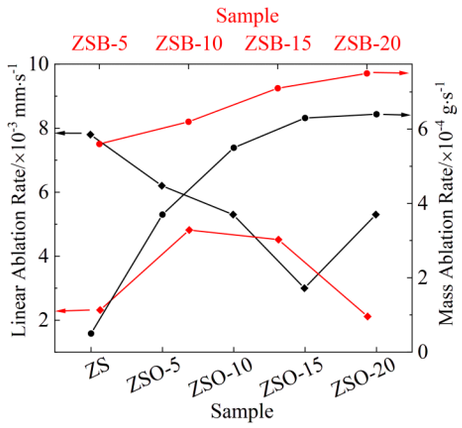


图5 样品烧蚀率曲线

Fig.5 Ablation rate curves of the ablated samples

线烧蚀率随着 La_2O_3 含量的增加，呈先减小后增加的趋势，ZSO-15 达最低值为 3×10^{-3} mm/s。ZSB 线烧蚀率先升后降，ZSB-20 的最低为 2.1×10^{-3} mm/s。

烧蚀后样品宏观形貌如图 6 所示。在烧蚀过程中，试样完全暴露在氧化和高温气氛中，能与氧迅速反应形成氧化产物，在表面均形成一层白色保护层。ZS 试样氧化层严重鼓泡并破裂，同时试样伴有明显贯穿性裂纹，ZSO-5 和 ZSO-10 氧化层亦碎裂不完整。进一步提高 La_2O_3 含量，表面保护层趋于完整，但是含量过高时（ZSO-20）出现大量气泡，可能是氧化层中低熔点相较多。LaB_6 的加入显著改善了材料的抗烧蚀性能，ZSB-15 表面形成大量辐射状的白色熔体，试样中心有宏观烧蚀坑和较明显的热流冲刷痕迹。ZSB-20 烧蚀后表面完整度最好，烧蚀中心形成致密的熔融态物质，表现出最优的抗烧蚀能力。由此可见，La_2O_3/LaB_6 的加入改善了 ZrC-SiC 陶瓷的抗热震性能。

图 7 为烧蚀后试样表面 XRD 图谱。3 种样品烧蚀表面氧化层均由 ZrO_2 和少量 SiO_2 组成，ZSO 烧蚀后还有 $La_2Zr_2O_7$ 生成，ZSB 烧蚀表面为 $La_2Zr_2O_7$-$LaBO_3$，同时 $LaBO_3$ 的峰强度随着 LaB_6 含量的增加而升高。

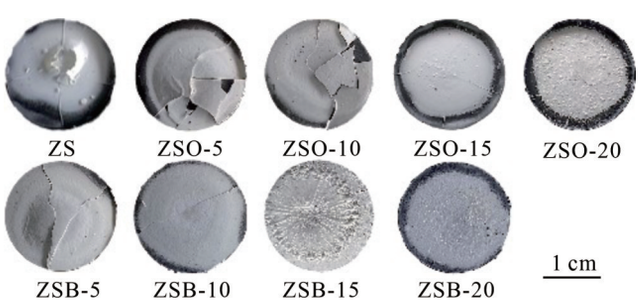


图6 烧蚀后样品表面宏观形貌

Fig.6 Macrographs of the ablated samples surfaces

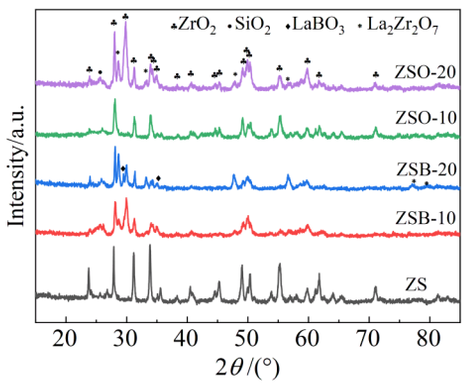


图7 样品烧蚀表面的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of ablated surfaces of the samples

La_2O_3 和 LaB_6 的加入降低了试样表面的烧蚀温度，如图 8 所示。试样 ZS 烧蚀最高温度可达 2109 ℃，不同 La_2O_3 含量的 ZSO 烧蚀温度稳定在 2030 ℃左右，而 ZSB 样品的烧蚀温度最低，并且随着 LaB_6 含量的增加而显著降低，ZSB-20 的烧蚀温度为 1765 ℃，较 ZS 降低了 344 ℃，这也是烧蚀后试样保持完整的原因之一。

样品烧蚀中心的微观形貌和能谱分析如图 9 所示。结合 XRD 图谱（图 7）和 EDS（图 $9m_1$）分析，ZS 烧蚀后形成 ZrO_2 和少量 SiO_2 构成的保护层，该保护层存在贯穿性裂纹和许多呈网状分布的细小裂纹（图 9a），ZrO_2 以微米级颗粒存在，没有发生熔融现象，颗粒间孔隙和裂纹较多（图 9b），不能为材料提供有效防护。将 La_2O_3 加入到 ZrC-SiC 材料中，ZSO-10 试样烧蚀表面的 ZrO_2-$La_2Zr_2O_7$ 固溶膜较致密，部分颗粒之间界面模糊，开始并熔，如图 9c 和 9d 所示。由图 9e 和 9f 可知，ZSO-20 保护层熔融程度提高，但仍存在表面孔洞和裂纹，这是烧蚀过程中气体产物排出留下的，而且与内部陶瓷缺乏瓷润湿性，热匹配性不佳、结合差，防护效果差。对于 ZSB 试样，烧蚀表面形成了 ZrO_2-$La_2Zr_2O_7$-$LaBO_3$ 保护层（图 $9m_4$），当 LaB_6 添

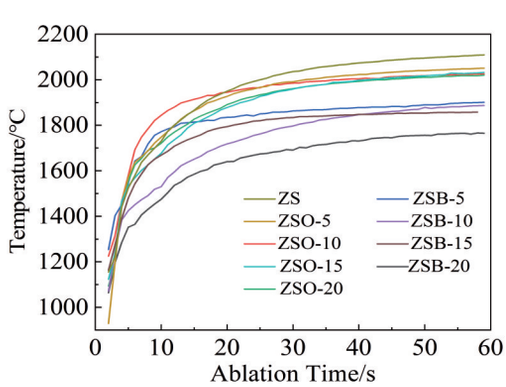


图8 样品烧蚀温度曲线

Fig.8 Ablation temperature curves of the ablated samples

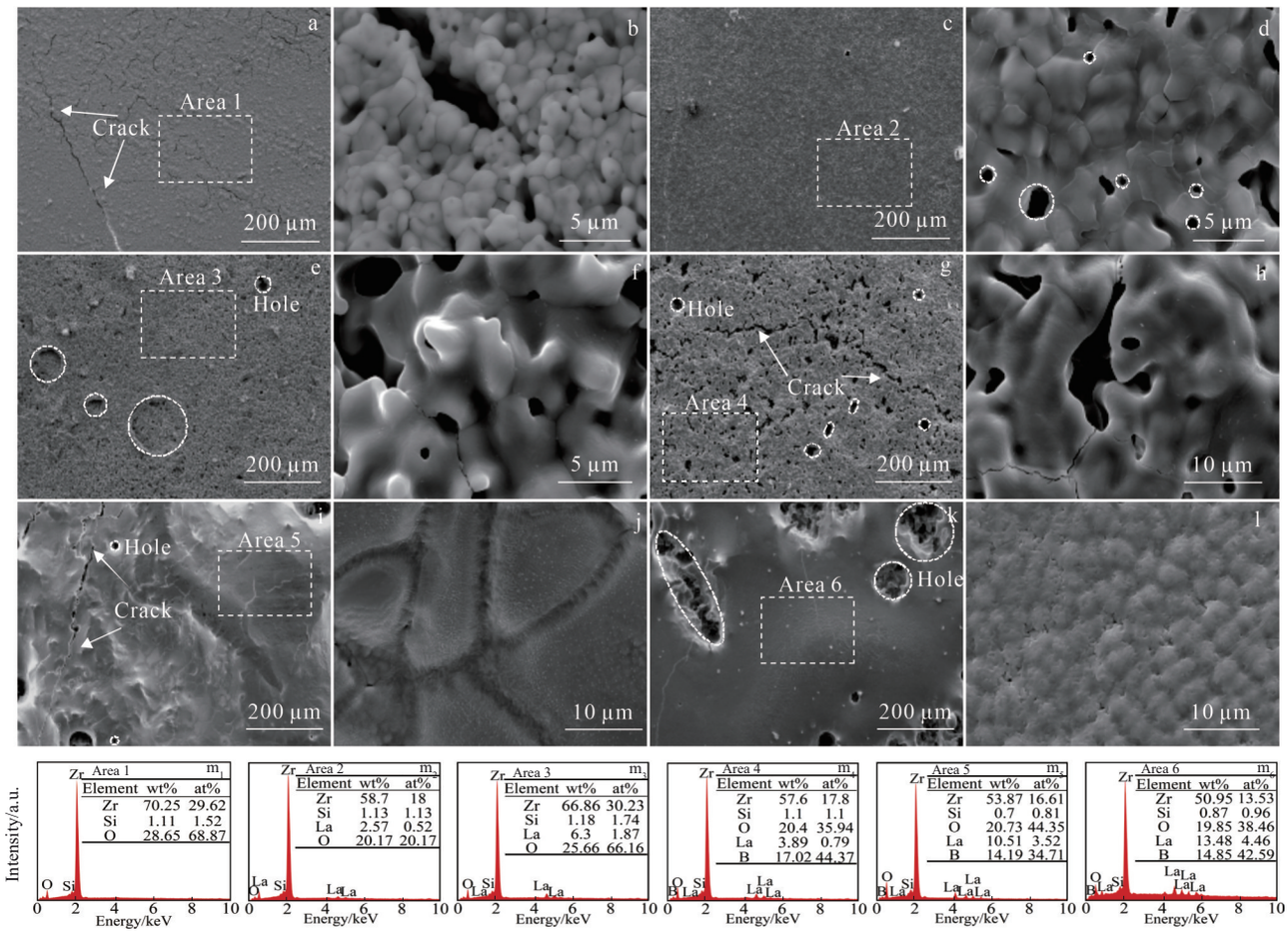


图9 样品烧蚀中心的SEM形貌和能谱分析

Fig.9 SEM images of the ablated center of samples: (a–b) ZS, (c–d) ZSO-10, (e–f) ZSO-20, (g–h) ZSB-10, (i–j) ZSB-15, (k–l) ZSB-20; EDS spectra of marked areas in Fig.9a (m_1), Fig.9c (m_2), Fig.9e (m_3), Fig.9g (m_4), Fig.9i (m_5), and Fig.9k (m_6)

加量较少时（如ZSB-10），该膜结构疏松，多有裂纹和孔洞（图9g），这与烧蚀产物 B_2O_3 的逸出密切相关，也将导致材料烧蚀率的提高，但是从放大图来看（图9h），颗粒间界面模糊，进一步熔并逐渐成膜。随着 LaB_6 含量的提高，ZSB-15和ZSB-20表面都覆盖了一层大面积熔融膜（图9i和图9k），熔融颗粒紧密结合，零星分布着微孔，如图9j和9l，该保护层不仅能承受高温焰流的冲刷，还具有较低的氧扩散率，为内部材料提供有效防护。而且ZSB-20的烧蚀温度低于ZSB-15（图8），其熔融膜的晶粒尺寸更为细小，粘度也较高，不易被焰流冲刷飞溅形成烧蚀坑（图6），成为阻挡氧化气流进入材料内部的密实屏障。

为了进一步明确氧化层的防护效果，对ZS、ZSO-10和ZSB-10烧蚀截面进行了分析，如图10。ZS和ZSO-10表面氧化层与陶瓷基体彼此脱离（图10a和10b），这说明 ZrO_2 和 ZrO_2-$La_2Zr_2O_7$ 与基体粘结性差，无法有效保护内部材料，烧蚀过程试样是连续消耗的。由图10c可看出，ZSB试样表面氧化层是由外层（厚度约360 μm）和内层（140 μm）组成的双层结构，与基体结合紧密，无明显空隙。内保护层由Zr-O-La-B组成，而且相比于外层，La显著富集（图10 e），该层呈熔融状态（图10d），有良好粘结外保护层的作用，是材料优异抗烧蚀性能的主要原因。

3.3　烧蚀机理

材料的烧蚀分为热化学烧蚀和机械剥蚀两部分，氧乙炔焰对材料产生热化学烧蚀的主要成分是氧气，ZS、ZSO和ZSB样品中各物相在烧蚀过程中发生的主要反应如下：

$$ZrC(s) + O_2(g) = ZrO_2(s) + C(s) \quad (5)$$

$$2SiC(s) + 3O_2(g) = 2SiO_2(l) + 2CO(g) \quad (6)$$

$$2SiC(s) + 3O_2(g) = 2SiO(g) + 2CO_2(g) \quad (7)$$

$$2ZrO_2(s) + La_2O_3(s) = La_2Zr_2O_7(s) \quad (8)$$

$$La_2Zr_2O_7(s) = La_2Zr_2O_7(l) \quad (9)$$

$$La_2Si_2O_7 = 2SiO_2 + La_2O_3 \quad (10)$$

$$ZrB_2(s) + \frac{5}{2}O_2(g) = ZrO_2(s) + B_2O_3(l) \quad (11)$$

$$2LaB_6(s)+\frac{21}{2}O_2(g)=La_2O_3(s)+6B_2O_3(s)\quad(12)$$

$$2La_2O_3(s)+B_2O_3(l)=2La_2BO_3(l)\quad(13)$$

$$B_2O_3(s)=B_2O_3(l)=B_2O_3(g)\quad(14)$$

$$La_2BO_3(l)=La_2BO_3(g)\quad(15)$$

为了更清晰地阐述 La_2O_3/LaB_6 改性 ZrC-SiC 陶瓷的抗烧蚀过程，ZS、ZSO 和 ZSB 试样的烧蚀机理示意如图 11 所示。当氧乙炔火焰冲击试样表面时，ZS 试样中的 ZrC 和 SiC 迅速被氧化（式（5）~（7））生成 ZrO_2 和 SiO_2。烧蚀温度高于 1700 ℃时，SiO_2 挥发殆尽，SiO_2 的挥发和气态副产物（CO、CO_2、SiO 等）的溢出在表面形成孔洞和裂纹，随着烧蚀时间的延长，气态副产物聚集在一起产生气泡[25]，在气流的冲击下发生破裂。ZrO_2 虽然熔点高（2677 ℃）不易融化和挥发，但是 ZrO_2 会在升降温过程中发生相变，在保护层中形成裂纹，同时，ZrO_2 也未能形成熔融膜，仍以颗粒形式存在，颗粒间孔洞较多。此外，由于 ZrO_2 层和陶瓷基体缺乏润湿且热匹配性差而分离，这些都导致 ZS 试样表面的 ZrO_2 保护层不能有效抑制氧气的渗透，氧气很容易侵蚀到 ZS 内部，加速了 ZrC-SiC 陶瓷的氧化。

对于 ZSO 试样（图 11b），在烧蚀过程中，ZrO_2 会与 La_2O_3 反应生成 $La_2Zr_2O_7$，$La_2Zr_2O_7$ 稳定性好、氧渗透率低，而且可以固溶于 ZrO_2 抑制其相变，提高氧化层的热稳定性[14]，因此随着 La_2O_3 含量的提升，ZSO 试样的线烧蚀率逐渐降低。但是 La_2O_3 添加量过多时（ZSO-20），由于 ZSO 试样中 $La_2Si_2O_7$ 分解产生的 SiO_2 逐渐增加（式（10）），导致 $La_2Zr_2O_7$-ZrO_2 膜表面诸多小气泡形成（图 8），防护一定程度失效，材料的线烧蚀率升高。

添加 LaB_6 对 ZrC-SiC 陶瓷抗烧蚀性能的改善效果显著（图 11c）。一方面，ZrB_2 和 LaB_6 的氧化产生 B_2O_3 和 $LaBO_3$（式（10）~（13）），这些低熔点硼化物的挥发（式（14）~（15））带走了烧蚀表面大量热量，降低了材料的烧蚀温度约 300 ℃（图 8）。与 ZS 和 ZSO 样品相比，线烧蚀率有所降低，但气体的释放不可避免地带来材料质量烧蚀率的增加。另一方面，由于 $LaBO_3$ 的形成使得 $La_2Zr_2O_7$-$LaBO_3$-ZrO_2 膜完全融化，铺覆在 ZSB 试样表面，较好地填充孔隙并愈合裂纹。此外，熔融的富镧 Zr-O-La-B 内氧化层具有良好的润湿性和粘结性，降低气流侵蚀造成

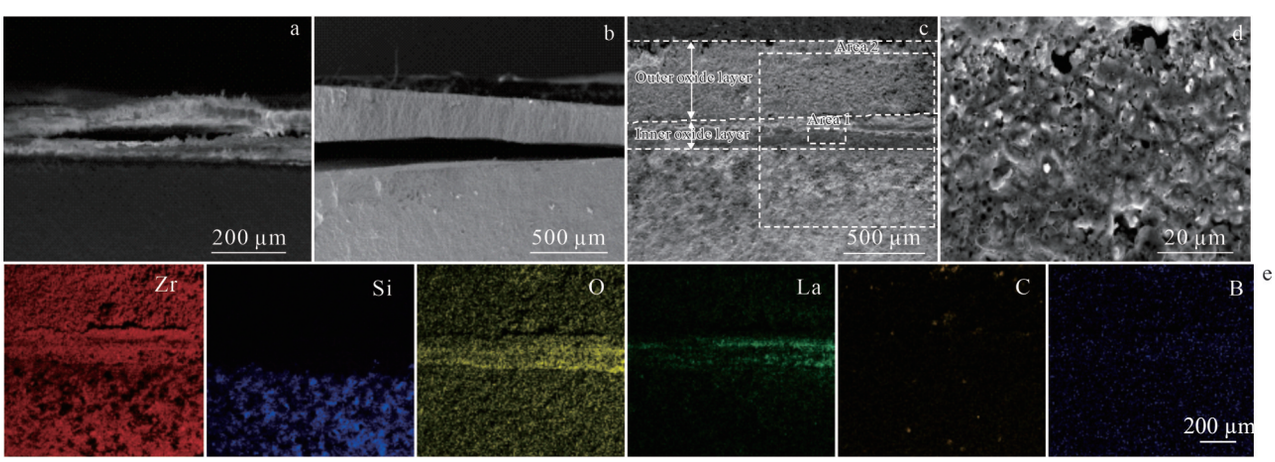


图 10　样品烧蚀后截面的 SEM 形貌和元素面分布图

Fig.10　Cross-sectional SEM images of ablated samples: (a) ZS, (b) ZSO-10, (c) ZSB-10, and (d) high magnification image of Area 1 in Fig.10c; EDS mappings of Area 2 in Fig.10c (e)

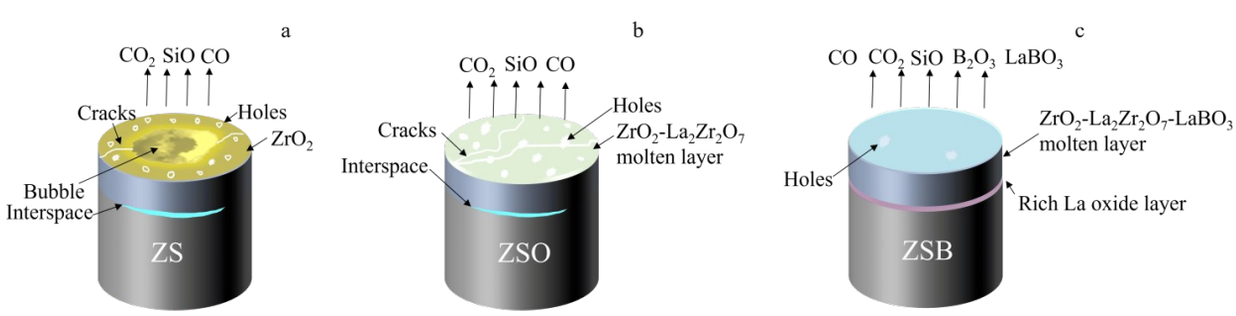


图 11　烧蚀机理示意图

Fig.11　Schematic diagram of anti-ablation performance: (a) ZS, (b) ZSO and (c) ZSB

的外部 $La_2Zr_2O_7$-$LaBO_3$-ZrO_2 保护层脱落的概率，内、外氧化层的协同作用为材料提供有效地稳固的抗烧蚀防护屏障。

4　结 论

1）采用放电等离子烧结在 1600 ℃/50 MPa 条件下制备了不同含量 La_2O_3/LaB_6 改性的 ZrC-SiC 陶瓷，烧结过程中各物相发生反应，加入 La_2O_3 的 ZrC-SiC 陶瓷（ZSO）主要由 ZrC、SiC 和 $La_2Si_2O_7$ 组成，加入 LaB_6 的 ZrC-SiC 陶瓷（ZSB）的物相包括：ZrC、SiC、LaB_6、$La_2Si_2O_7$ 和 ZrB_2。

2）La_2O_3 和 LaB_6 的加入，促进 ZrC-SiC 陶瓷烧结时表面扩散和传质作用，改善了材料的烧结性能，提高了致密度，ZSO-20 和 ZSB-20 的相对密度分别为 96% 和 97%，LaB_6 的助烧结作用略优于 La_2O_3，这可能和 SPS 烧结过程中低熔点硼化物的形成有关。

3）La_2O_3 和 LaB_6 均可以改善 ZrC-SiC 的抗烧蚀性能。La_2O_3 引入后，烧蚀表面形成的 ZrO_2-$La_2Zr_2O_7$ 固溶层仍存在较多的孔洞和裂纹，而且与内部陶瓷缺乏瓷润湿性、热匹配性不佳、结合差，防护效果有限。LaB_6 改性时，烧蚀过程中低熔点硼化物（B_2O_3、$LaBO_3$）的挥发，使得烧蚀温度大幅降低，大面积熔融的 $La_2Zr_2O_7$-$LaBO_3$-ZrO_2 外氧化层和粘结性佳的富镧 Zr-O-La-B 内层的协同作用为材料提供了有效防护。

4）综合试样的烧蚀率和表面完整度的情况，添加 20vol% LaB_6 的 ZrC-SiC 陶瓷表现出最佳的抗烧蚀性能，其线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 2.1×10^{-3} mm/s 和 7.5×10^{-4} g/s。

参考文献　　References

[1] Ma Xin(马 新), He Xinbo(何新波), Liang Yanyuan(梁艳媛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(2): 589

[2] Yang Hongzhi(杨红志), Liu Bo(刘 波). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(5): 1773

[3] Ponnilavan V, Vasanthavel S, Singh R K *et al. Ceramics International*[J], 2015, 41(6): 7632

[4] Zhang Hao(张 皓), Wang Yingmin(王英民), Chen Jianli(陈建丽) *et al*. *Semiconductor Technology*(半导体技术)[J], 2021, 46(10): 779

[5] Wang F, Chen X, Delellis D P *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2022, 105(4): 2411

[6] Paul T R, Mondal M K, Mallik M. *Ceramics International*[J], 2021, 47(22): 31948

[7] Sha Jianjun(沙建军), Dai Jixiang(代吉祥), Wang Yongchang(王永昌) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(3): 742

[8] Zhu Chuanjia(朱传佳), Dong Zhijun(董志军), Zhang Xian(张 贤) *et al. China Ceramics*(中国陶瓷)[J], 2015, 51(1): 9

[9] Zhang Junmin(张俊敏), Chen Xiaowu(陈小武), Yang Jinshan(杨金山) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2023, 42(6): 456

[10] Zheng R G, Li N N. *Materials Research Express*[J], 2019, 6(10): 106527

[11] Xie W, Fu Q G, Cheng C Y *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2020, 103(1): 614

[12] Jia Y J, Li H J, Yao X Y *et al.Journal of the European Ceramic Society*[J], 2018, 38(4): 1046

[13] Zapata-Solvas E, Jayaseelan D D, Brown P M *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34(15): 3535

[14] Jia Y J, Li H J, Fu Q G *et al. Ceramics International*[J], 2016, 42(12): 14236

[15] Liu H Z, Yang X, Fang C Q *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(10): 16249

[16] Chen B W, Ni D W, Lu J *et al*. *Corrosion Science*[J], 2022, 206: 110538

[17] Fang C Q, Huang B Y, Yang X *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2020, 40(8): 2781

[18] Yao Xiyuan(姚西媛), Chen Miaomiao(陈苗苗), Feng Guanghui(冯广辉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(1): 241

[19] Zhao L Y, Jia D C, Wang Y J *et al. Scripta Materialia*[J], 2010, 63(8): 887

[20] Monteverde F, Alfano D, Savino R. *Corrosion Science*[J], 2013, 75: 443

[21] Gao Z T, Lu J W, Yu Y *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(9): 3003

[22] Xu X Q, Yang Y, Wang X G *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 783: 806

[23] Zahabi S, Sharifi E M, Dehnavi M R *et al. Ceramics International*[J], 2021, 47(19): 27553

[24] Shichalin O O, Buravlev I Y, Papynov E K *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2022, 102: 105725

[25] Wu Xiaojun(吴小军), Liu Mingqiang(刘明强), Zhang Zhaofu(张兆甫) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(11): 4023

Preparation of La_2O_3/LaB_6-Modified ZrC-SiC Ceramics by Spark Plasma Sintering and Their Ablation Resistance

Xie Jing, Teng Chengcheng, Sun Guodong, Li Hui, Jia Yan, Zhao Peng
(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

Abstract: To improve the ablative properties of ZrC-SiC ceramics, a series of ZrC-SiC multiphase ceramics modified with different contents of La_2O_3 and LaB_6 were prepared by discharge plasma sintering method at 1600 ℃ and 50 MPa. The ablative properties of the materials were tested under oxygen-acetylene flame with a heat flux of 2380 kW/m^2. The results show that the addition of La_2O_3 and LaB_6 not only improves the sintering performance and density of ZrC-SiC, but also improves the thermal shock resistance. With the increase in addition amount, the surface oxide layer of the samples gradually becomes intact from fracture after ablation. In contrast, the ZrO_2-$La_2Zr_2O_7$ solid solution layer formed on the ablative surface after La_2O_3 modification still has more holes and cracks, and the combination with internal ceramics is poor, resulting in the poor protection effect. With the addition of LaB_6, the volatilization of low melting-point borides during ablative process can reduce the ablative temperature of the material by nearly 300 ℃. $La_2Zr_2O_7$-$LaBO_3$-ZrO_2 outer oxide layer with good thermal stability and lanthanum-rich Zr-O-La-B inner oxide layer with good adhesion are formed on the surface of the ablation center of the sample. The double-layer protective film becomes a dense barrier to prevent the oxidation air from entering the inside of the material, which effectively improves the ablation resistance of the material. The ZrC-SiC ceramic with 20vol% LaB_6 has the best comprehensive ablative performance. After oxygen-acetylene ablation for 60 s, its mass and linear ablative rate are 7.5×10^{-4} g/s and 2.1×10^{-3} mm/s, respectively.

Key words: spark plasma sintering; ablation resistance; ZrC-SiC; La_2O_3; LaB_6

Corresponding author: Xie Jing, Ph. D, Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, P. R. China, E-mail: xiejing@chd.edu.cn