

利用等离子喷涂制备 C/C 复合材料表面耐烧蚀抗氧化涂层的研究进展

张曦攀, 崔红[✉], 胡杨, 邓红兵

西安航天复合材料研究所, 西安 710025

随着科技的发展, 人类对热防护材料的性能有了更高要求。C/C 复合材料是材料领域中重点开发的一种新型轻质高温结构材料, 高温下具有优异的力学性能, 成为航空航天、洲际弹道导弹等超音速飞行器的理想候选材料, 但成型周期长、生产成本低、高温下抗氧化性差的缺点限制了其广泛应用。通过等离子喷涂技术制备的抗氧化涂层展现出经济、高效、便捷的优势, 极具发展潜力与战略意义。近年来, 等离子喷涂制备 C/C 复合材料表面耐烧蚀抗氧化涂层的研究主要集中在涂层与基体的界面优化、不同材料喷涂工艺参数的摸索、复相涂层的制备等方面。本文从这些方面对等离子喷涂耐烧蚀抗氧化涂层的研究进展进行了详细的总结与归纳。

关键词 C/C 复合材料 等离子喷涂 陶瓷涂层 金属涂层 耐烧蚀性能 抗氧化性能

中图分类号: TB304 **文献标识码**: A

Research Progress of Plasma Spraying Preparation of C/C Composite Coatings with Ablation and Oxidation Resistance

ZHANG Xizhi, CUI Hong[✉], HU Yang, DENG Hongbing

Research Institute of Xi'an Aerospace Composites Materials, Xi'an 710025, China

The rapid development of science and technology have posed higher performance requirements on thermal protection materials. As a new type of lightweight high-temperature structural material, C/C composite possesses excellent high-temperature mechanical properties, making it an ideal candidate material for supersonic aircraft such as aviation, aerospace, and intercontinental ballistic missiles. However, its application has been greatly restricted due to its disadvantages of long production cycle, high production cost, and poor oxidation at high temperatures. The anti-oxidation coatings prepared by plasma spraying technology have been proved to be economic, efficient and convenient, which signify the materials' great development potential and strategic value. In recent years, global research of plasma spraying anti-oxidation coatings on surface of C/C composite material have mainly focused on the optimization of coating-substrate interface, the exploration of appropriate spraying process parameters for different coatings, and the preparation of multiphase coatings. This review gives a comprehensive description on research progress of plasma spraying anti-ablation and anti-oxidation coatings from the above-mentioned aspects.

Key words C/C composite, plasma spraying, ceramic coating, metal coating, anti-ablation performance, anti-oxidation performance

0 引言

C/C 复合材料具有低密度、高比强度、高比模量和抗烧蚀等优异的综合性能, 在航空航天等国防军工领域有着广泛应用。但 C/C 复合材料在 400 °C 左右的有氧环境下会缓慢氧化, 随着温度的升高, 氧化速率急剧增加, 导致材料的烧蚀性能和力学性能显著下降^[1-5]。

目前 C/C 复合材料抗氧化改性主要有添加改性抑制剂的内部基体改性技术和隔绝含氧气体与材料直接接触的外部抗氧化涂层技术。抗氧化涂层法不改变基体材料原始的性能, 而是利用涂层提高材料整体的耐烧蚀性能, 是目前研究最广泛、应用最多的抗氧化防护技术。关于抗氧化涂层的制备技术主要有化学气相沉积法 (CVD)、等离子喷涂法 (PS)、包埋法 (PC)、浆料法等^[6]。CVD 沉积的涂层需要在真空环境或惰性气体环境下反应, 涂层沉积效率低、制备周期长、生产成本较高; PC 制备的涂层均匀性不易控制, 并且涂层内部孔隙较多; 浆料法生产效率低, 往往需要在材料表面进行多次涂刷, 涂层与基体的结合强度难以保证; PS 可以快速制备抗氧化涂层, 高速的熔融颗粒会与基材紧密结合, 大气环境下即可进行喷涂, 生产成本较低。

等离子喷涂技术快速制备抗氧化涂层有着广阔的应用前景, 相关科研人员开展了多方面的研究。本文在等离子喷涂技术的原理及主要工艺参数的基础上, 重点论述了在轻质 C/C 复合材料表面通过等离子喷涂技术制备陶瓷涂层、金属涂层两部分, 并对等离子喷涂技术制备 C/C 复合材料抗氧化涂层进行了展望。

1 等离子喷涂技术的原理及主要参数

1.1 等离子喷涂技术的原理

等离子喷涂技术是通过阴极和阳极产生的电弧将气体 (N₂、Ar、少量 H₂ 和 He) 电离成等离子体状态, 将注入的陶瓷或金属粉末在等离子体的焰流中加热到熔化或半熔化状态并加速撞击材料表面。喷涂过程如图 1^[7] 所示, 涂层沉积效率高, 不受材料自身尺寸限制, 可以制备复杂的涂层。但涂层与基体材料存在热膨胀系数的不匹配, 会产生较大的热应力, 热震循环下涂层极易与基体发生开裂或出现剥落现象, 最终导致材料热防护系统失效。

等离子喷涂技术主要分为大气等离子喷涂 (APS)、超音速等离子喷涂 (SAPS)、低压等离子喷涂 (LPPS)、真空等离子喷涂 (VPS)^[8-9]。APS 技术是在大气氛围进行涂层的制备,

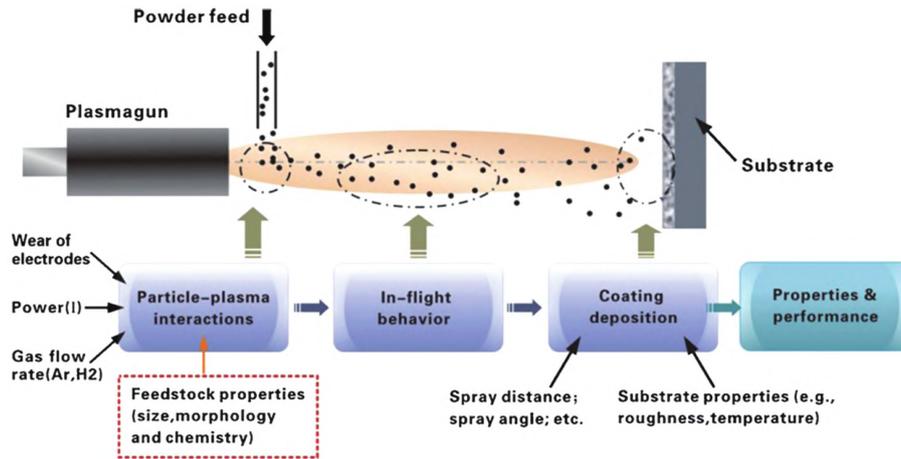
基金项目: 国防科技创新特区项目 (19H86303ZD102006)

This work was financially supported by the National Defense Science and Technology Innovation Special Zone Project (19H86303ZD102006).

✉ cuihong1969@126.com

21050162-1

DOI: 10. 11896/cldb. 21050162

图1 等离子喷涂沉积涂层的过程^[7]Fig.1 Process of plasma spraying to deposit the coating^[7]

熔融的粒子会有轻微的氧化产生,影响涂层的性能。LPSS/VPS 技术通过控制喷涂环境,可以获得相对致密并且结合强度高的涂层。SAPS 技术利用等离子弧与高速气流混合后产生的“扩展弧”极大地提升了喷涂粒子的速度(普通喷涂 200~400 m/s,超音速喷涂 450~900 m/s)^[10],喷涂速度的提升有利于减小涂层间的热应力并减少微裂纹和孔隙,提高涂层的结合强度。

1.2 等离子喷涂技术的主要参数

(1) 喷涂功率。喷涂过程中,功率过大会造成喷涂粉末过度熔化甚至汽化,还有可能对等离子喷枪造成损伤;功率过低则会使喷涂粒子加热不充分,熔化不完全。Wang 等^[11]研究了喷涂功率对 MoSi₂ 涂层的影响,选择 50~55 kW 的功率范围可以有效抑制喷涂过程中 MoSi₂ 的相变和氧化。Gu 等^[12]研究了不同喷涂功率下制备的 Y₂HfO₇ 涂层的性能,发现 50 kW 功率下制备的涂层与基体的结合强度最高,性能最好。Guo 等^[13]发现 45 kW 最适合制备 W/Cu 复相涂层,涂层与 C/C-SiC 的结合强度达 20 MPa。

(2) 粉末粒径。粉末粒径过大、过小都不利于涂层的成型,过小容易产生过度熔化或汽化,过大则熔化不充分。Wang 等^[14]在 C/C-SiC 复合材料表面通过 SAPS 技术制备了 MoSi₂-ZrB₂ 外层,研究了喷涂不同粒径颗粒及热处理对材料的影响。混合粉末的平均粒径为 29.2 μm 时,喷涂的颗粒可以完全熔化形成没有微孔的致密结构,并且与材料有较好的附着力;800 °C 下热处理后涂层孔隙率从 2.2% 降低到 1.5%,结合强度从 11.6 MPa 增大到 16.9 MPa。热处理后结合强度的提高主要是由于材料界面处 SiO₂ 和 B₂O₃ 玻璃相的形成。

(3) 喷涂距离和角度。喷涂过程中喷枪到基体表面的距离过远,高速熔融的粒子到达基体的速度与温度都会在一定程度上衰减,涂层难以与基体紧密结合;喷涂距离过近,喷枪处熔流产生的高热量会传递到基体,造成基体表面严重氧化。喷涂时设置的角度一般为 90°,角度小于 45°时,沉积的涂层会有“阴影效应”,产生孔隙或空穴,造成涂层整体性能严重下降。路广明^[15]在 Q235 钢表面进行了不同角度(90°、80°、70°、60°、50°)喷涂 Al₂O₃ 涂层的研究,随着喷涂角度的减小,涂层质量变差,当喷涂角度小于 70°时,涂层质量迅速

降低,实际喷涂中的角度应避免小于 70°。该研究是在金属材料表面进行喷涂,为在 C/C 复合材料表面进行不同角度喷涂提供了一定的理论基础。Zou 等^[16]研究发现,在喷涂功率 95 kW、喷涂距离 150 mm 的条件下制备的 TiB₂-SiC 复相涂层的综合性能最好,孔隙率为 5.6%,结合强度为 18.3 MPa。

2 等离子喷涂制备 C/C 复合材料表面陶瓷涂层

2.1 硅系陶瓷涂层

碳化硅(SiC)、二硅化钼(MoSi₂)、氮化硅(Si₃N₄)等硅系陶瓷是研究最早的耐高温材料。硅系涂层在高温下会生成致密的 SiO₂ 膜,由于 O₂ 在 SiO₂ 中的扩散速率低(1 200 °C, 10⁻¹³ g/(cm·s)),可以防止基体材料被进一步氧化^[17]。同时,熔融的 SiO₂ 在高温下具有很好的流动性,可以弥补烧蚀过程中涂层表面所产生的孔隙与裂纹。

SiC 与 C/C 复合材料有着良好的物理相容性、相近的热膨胀系数,是目前应用最广泛的硅系陶瓷,如早期美国 X-38 试验机的 C/C-SiC 端头罩,试验机再入大气层时,可以经受 1 750 °C 下 20 min 的考核^[18]。关于 PS 直接制备 SiC 涂层的报道较少,因喷涂过程中 SiC 粉体容易分解,不易形成致密的 SiC 涂层^[19-20]。Hu 等^[21]通过 VPS 技术在 C/C 复合材料表面喷涂硅粉体(见图 2),涂层连续致密,没有氧化硅;之后再

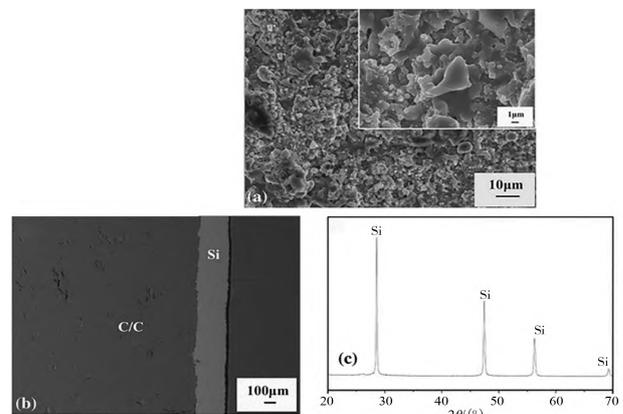


图2 等离子喷涂硅涂层的表面和横截面及 XRD 图

Fig.2 Surface and cross-section morphologies, and the XRD pattern of plasma sprayed silicon coatings

进行高温热处理, 硅与热解炭会反应生成 SiC, 涂层与基体之间的物理结合转化为化学结合, 在 C/C 基材表面形成连续致密的 SiC 涂层。研究表明, 2 073 K 下制备的 SiC 涂层性能最优, 在温度为 2 473 K 的大气环境下进行 420 s 等离子烧蚀, 质量损失仅为 2.56%。但 C/C-SiC 复合材料长时间服役温度不超过 1 600 °C, 在 2 000 °C 以上的温度服役时, SiC 会从主动氧化变为被动氧化, 直接与 O₂ 反应, 生成的 SiO 气体从 SiO₂ 致密膜中逸出, 导致材料的抗烧蚀性能急剧下降。

随着人们对高性能航天飞行器的要求, 热防护材料服役环境会更加苛刻 (3 000 °C), 单一的 SiC 陶瓷涂层难以满足超高温服役环境的使用要求。如今多是将 SiC 充当过渡层, 一方面可以在喷涂过程中保护碳纤维, 另一方面利用其与 C/C 复合材料的热膨胀系数相近, 来降低涂层与基体间的热应力。SiC 过渡层的外层可以喷涂硅系陶瓷、氧化物陶瓷、难熔金属硼化物、难熔金属碳化物等, 相关学者开展了大量研究, 等离子喷涂技术制备的 C/C 复合材料表面 SiC 陶瓷涂层体系的烧蚀性能见表 1^[22-32]。

表 1 不同 SiC 陶瓷涂层体系的烧蚀性能

Table 1 Ablation properties of different SiC ceramic coating systems

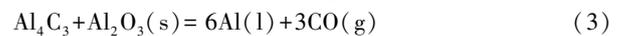
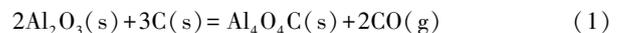
涂层体系	制备工艺	评价方法	试验时间/s	质量损失率/mg/s	线烧蚀率/ $\mu\text{m/s}$	参考文献
SiC/LaB ₆ -MoSi ₂ -TiB ₂	PC+PS	氧乙炔	60	0.131	0.262	[22]
SiC/ZrB ₂	PC+PS	氧乙炔	60	-0.02	0.17	[23]
SiC/ZrB ₂ -MoSi ₂	PC+PS	氧乙炔	30	0.44	1.67	[24]
SiC/HfB ₂	PC+PS	氧乙炔	30	0.14	0.32	[25]
SiC/ZrC	PS	氧乙炔	30	-2.00	0.90	[26]
SiC/SiC-ZrC	PC+PS	氧乙炔	60	0.80	3.3	[27]
SiC/HfC	PC+PS	氧乙炔	60	0.085	0.16	[28]
SiC/HfC-TaC	PC+PS	氧乙炔	30	0.11	-2.16	[29]
SiC/HfC-ZrC	PC+PS	氧乙炔	120	-0.017	—	[30]
SiC/TaC	PC+PS	氧乙炔	60	3.90	12.00	[31]
SiC/WC-Co	PC+PS	氧乙炔	60	0.60	-0.30	[32]

2.2 氧化物陶瓷涂层

与硅系陶瓷相比, 氧化物陶瓷 (Al₂O₃、莫来石、ZrSiO₄、ZrO₂ 等) 高温下性能稳定, 耐烧蚀性能更好。但大部分氧化物陶瓷与 C/C 复合材料存在界面问题, 高温下会与热解炭反应生成金属碳化物, 并且氧化物陶瓷的热膨胀系数较高, 高温下涂层容易出现裂纹、脱落的现象。单一的氧化物涂层体系很难在高温下保持长时间的抗氧化防护, 可以通过添加 SiC、MoSi₂ 等组成复相陶瓷体系, 提升氧化物陶瓷的耐烧蚀性能。Wang 等^[33] 研究了不同 Y₂O₃ 含量对 MoSi₂ 复相涂层性能的影响, 20% (质量分数) Y₂O₃ 复相涂层表现出最佳的抗氧化性能。Han 等^[34] 采用 APS 技术在 C/C 复合材料表面制备了莫来石/ZrB₂-MoSi₂ 双层耐烧蚀涂层, 其在 1 700 ~ 1 800 °C 下表现出优异的耐烧蚀性能。Zou 等^[35-37] 在 C/C 复合材料表面喷涂了 Yb₂SiO₅/LaMgAl₁₁O₁₉ (YSO/LMA) 涂层, 在 2 273 K 的多次热循环下, 其热失重为 4.1% (质量分数)。为了改进 C/C 复合材料的抗氧化性能, 在材料表面喷涂 YSO/LMA 涂层, YSO/LMA 涂层与炭基体存在热失配现象,

但是在喷涂 ZrB₂-SiC 过渡层后, 这一现象得到很好的改善, 在 2 273 K (79 min) 热循环 10 次后, 材料失重仅为 0.30%。

等离子喷涂的涂层存在一些细微的裂纹和孔洞等, 通过热处理技术可以在一定程度上消除缺陷。Zhang 等^[38] 在 C/C-SiC 表面进行了 ZrO₂ 涂层的喷涂, 喷涂过程中涂层形成了一些微裂纹和孔隙, 通过 2 700 °C 的快速热处理后, ZrO₂ 涂层的表面粗糙度从 23.14 μm 下降到 14.39 μm , 可以有效地消除喷涂过程中产生的缺陷。Hu 等^[39] 通过 VPS 技术和热处理相结合, 制备了 SiC-Al₂O₃ 复相涂层; 热处理后, 复相涂层中的 Al₂O₃ 经过一系列反应 (见式 (1)~式 (3)) 会生成液态的 Al, 熔化的 Al 的粘度低于 Si, 有助于 Si 渗入 C/C 复合材料, 并在渗入过程中形成 Al-Si 熔体, 从而在 SiC-Al₂O₃ 涂层下面形成 SiC-C-Al 复相涂层。Huo 等^[40] 通过 SAPS 将不同含量的 Al₂O₃ 掺杂到 SiC-ZrC 复相涂层中, 随着 Al₂O₃ 的引入, SiC-ZrC 涂层中 ZrO₂ 的晶粒尺寸减小, 10% (质量分数) Al₂O₃ 的 SiC-ZrC 涂层具有最低的质量和线性烧蚀率。



2.3 难熔金属硼化物陶瓷涂层

难熔金属硼化物 (ZrB₂、HfB₂、TaB₂) 熔点高 (>3 000 °C), 高温下力学性能优异, 但其单独作为 C/C 复合材料的抗氧化涂层时耐烧蚀能力有限。在烧蚀过程中, 金属硼化物氧化生成 B₂O₃ 和金属氧化物 (ZrO₂、HfO₂ 等), B₂O₃ 在 1 200 °C 开始汽化, 2 000 °C 发生沸腾^[41], 高温下氧化膜孔隙急剧增多, 含氧气氛从孔隙侵入材料内部, 导致材料热防护系统失效。对于添加 SiC、MoSi₂ 组成的复相陶瓷涂层体系, 在烧蚀过程中 B₂O₃ 会与 SiO₂ 形成性能优异的自愈合抗氧化二氧化硅膜, 如 ZrO₂-SiO₂^[42]、HfO₂-SiO₂^[43], 其既可以抵挡高速气流的冲刷, 又可以隔绝含氧气体向内部扩散。

Hu 等^[24] 在 C/C/SiC 上喷涂了 MoSi₂-ZrB₂ 多层涂层 (制备过程见图 3), 涂层在 2.4 MW/m² 的热流下烧蚀 30 s 后表现良好, 线性烧蚀速率为 1.67 $\mu\text{m/s}$, 质量烧蚀速率为 0.44 mg/s。对烧蚀后的涂层进行有限元分析后发现, 多层涂层的残余热应力从中心到边缘区域先减小后迅速增大 (见图 4d), 与烧蚀后裂纹从涂层的中心区域到边缘区域先减小后增大相对应。

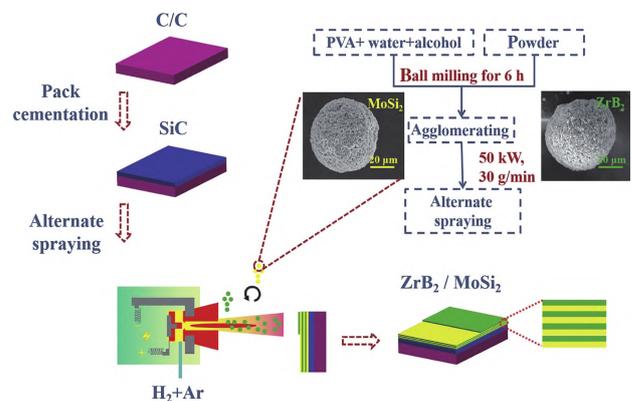


图 3 ZrB₂/MoSi₂ 多层涂层的制备原理^[24] (电子版为彩图)

Fig.3 Preparation of ZrB₂/MoSi₂ laminated coating^[24]

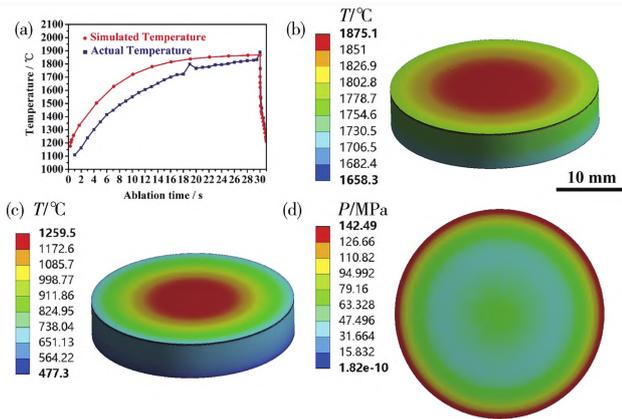


图 4 烧蚀过程中温度和应力分布的数值结果: (a) 表面实际温度和模拟温度的曲线; (b) 30 s 时多层涂层的温度分布图; 31 s 时多层涂层的 (c) 温度分布和 (d) 应力分布图^[24] (电子版为彩图)

Fig.4 Numerical results of the temperature and stress distribution during ablation process: (a) curves of surface actual temperature and simulated temperature; (b) temperature distribution diagram generated in laminated coating at 30 s; (c) temperature distribution diagram and (d) stress distribution diagram generated in laminated coating at 31 s^[24]

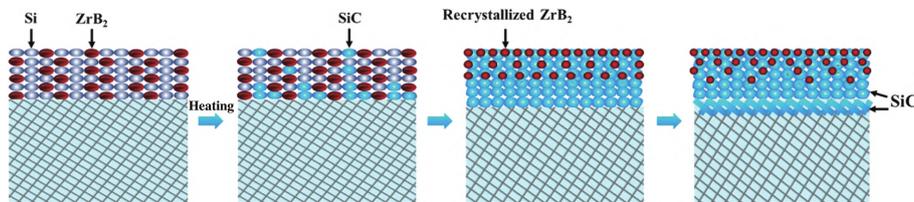


图 5 ZrB₂-SiC/SiC 梯度涂层的形成过程^[45] (电子版为彩图)

Fig.5 Formation process for ZrB₂-SiC/SiC gradient coating^[45]

泛的研究, 还有如喷涂 Y₂O₃-ZrB₂^[46]、Sm₂O₃-ZrB₂^[47]、TiSi₂-ZrB₂^[48] 等复相陶瓷体系, C/C 复合材料的耐烧蚀性均有了极大提升。但作为过渡金属二硼化物的 HfB₂、TaB₂ 通过等离子喷涂的研究报道较少。Hf 和 Ta 氧化物的熔化温度高, 可以提高硅酸盐玻璃在高温 (>1 500 °C) 下的抗氧化和抗烧蚀能力。可以适当挖掘 HfB₂、TaB₂ 的潜力, 拓宽其在高温陶瓷涂层领域中的应用。

2.4 难熔金属碳化物陶瓷涂层

难熔金属碳化物如 TaC、HfC、ZrC 在高温材料中具有超高的熔点 (见图 6), 与 C/C 复合材料具有良好的兼容性, 在 3 000 °C 的极端环境下也可以保持稳定的性能。美国研究员 Choury^[49] 认为, 新一代航天飞行器的 C/C 喉衬要服役于 3 700 °C, 必须添加难熔金属碳化物才有可能实现。通过添

Xu 等^[44] 通过 PIP 工艺引入 ZrC, 包埋法 (Si、SiC、石墨、Al₂O₃) 制备 SiC 内层, VPS 技术进行 (ZrB₂-SiC) 外层喷涂, 制备了 C/C-ZrC/SiC/(ZrB₂-SiC) 双层超高温陶瓷复合材料, 该材料在 2 200 °C 的电弧风洞中烧蚀 1 000 s 后, 因为包埋法制备的内层存在, 毛细作用可以产生足够的硅, 烧蚀后的 SiC 层仍未被完全消耗, 复合材料展现出良好的抗烧蚀性能。Yao 等^[23] 通过 SAPS 技术在 C/C-SiC 表面喷涂 ZrB₂-SiC 复相涂层, 在涂层中发现许多 ZrB₂-SiC 的氧化物及孔洞, 推测是 SiC 在大气环境下喷涂时发生了一定程度的分解。Hu 等^[45] 通过 VPS 技术在 C/C 基材表面制备了 Si-ZrB₂ 复相涂层, 然后通过热处理得到了 C/C/(ZrB₂-SiC/SiC) 梯度涂层, 所制备的梯度涂层可以在 2 500 °C 氧乙炔火焰下烧蚀 300 s。梯度涂层的形成是由于热处理时液态的硅具有良好的流动性, 在从外层向 C/C 基材流动的过程中会包裹一定量的 ZrB₂ 颗粒, ZrB₂ 的含量从外向内逐渐降低, 从而形成梯度分布 (见图 5)。

ZrB₂ 在等离子喷涂技术制备 C/C 复合材料中得到了广

加 TaC、HfC 改性的 C/C 喉衬, 可实现 3 800 °C、压力 8.0 MPa、工作时间 60 s 的地面点火试验, 相较于纯 C/C 喉衬, 其烧蚀速率成倍降低^[50]。韩国也有关于 ZrC、HfC 耐烧蚀涂层的研究^[26,51]。由于涉及国防军工的前沿领域, 相关报道较少。

超高温难熔金属碳化物陶瓷是近些年研究的主要热点, 通过不同 PS 技术制备的涂层体系均有详细的报道。

Cr 具有良好的耐腐蚀性, 被认为是 ZrC 涂层优良的添加剂, 氧化物 (Cr₂O₃) 具有较高的熔点 (2 435 °C) 和出色的热稳定性。Huo 等^[52] 研究了铬 (Cr) 含量对 C/C-SiC/(Cr-ZrC) 复合材料烧蚀性能的影响; Cr (15%, 质量分数) 展现出更好的耐烧蚀性能, 会与 ZrO₂ 形成致密的 Zr-O-Cr 树枝状结构, 烧蚀过程中可以起到密封孔洞的作用。Ren 等^[53] 通过 SAPS 技术在 C/C 复合材料表面制备了 HfC-SiC、HfC-TaC、HfC-ZrC 涂层, 系统研究了不同添加相对 HfC 耐烧蚀性能的影响 (见表 2)。烧蚀过程中, HfC、TaC、ZrC、SiC 分别会被氧化成 HfO₂、Ta₂O₅、ZrO₂、SiO₂; SiO₂ 的熔点低 (约 1 700 °C), SiO₂ 熔化和挥发会吸收大量热量, 因此 HfC-SiC 涂层的表面温度低, 耐烧蚀性较好; Ta₂O₅ 的熔化温度约 1 800 °C, 涂层中一部分 Ta₂O₅ 会熔化挥发, 另一部分会与 HfO₂ 形成固溶体, 使得 HfC-TaC 涂层的表面温度高于 HfC-SiC 涂层, 耐烧蚀性能略低于 HfC-SiC 涂层; 而 HfC-ZrC 涂层的氧化物熔点较高 (HfO₂, 2 810 °C; ZrO₂, 2 667 °C), 在烧蚀过程中只有一部分氧化物熔化挥发, 因此涂层表面温度高, 在较高的温度下, 涂层的氧化和烧蚀率都偏高, 导致 HfC-ZrC 涂层的耐烧蚀性反

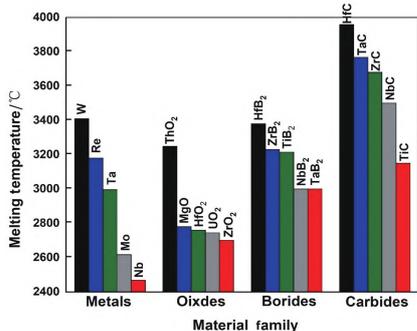


图 6 不同种类材料的熔点

Fig.6 Melting point of different kinds of materials

而最差。

表 2 C/C 试样涂层的烧蚀性能

Table 2 Ablation property of the coated C/C samples

涂层	线性烧蚀率/($\mu\text{m/s}$)	质量烧蚀率/(mg/s)
HfC-SiC	-0.67 ± 0.12	-0.15 ± 0.03
HfC-TaC	-0.58 ± 0.07	0.68 ± 0.11
HfC-ZrC	-0.42 ± 0.08	1.23 ± 0.18

TaC 具有高熔点(3 880 $^{\circ}\text{C}$)、高导热性($22 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$)、高硬度(16.7 GPa)和良好的耐化学腐蚀性,被认为是服役于 3 000 $^{\circ}\text{C}$ 以上工作环境的候选材料。Wang 等^[31]通过 SPS 技术在 C/C-SiC 材料表面喷涂 TaC 涂层,由于喷涂过程是在大气环境,涂层被严重氧化。Balani 等^[54]使用 VPS 技术制备出厚度为 1.5 mm 的 TaC 涂层。Pu 等^[55]在 C/C 基材表面通过 VPS 技术制备 TaC 层时添加了 SiC 粉末,发现烧蚀后可以形成相对致密的 Ta_2O_5 - SiO_2 薄膜,与 TaC 涂层相比,其质量损失率降低了 68%,表现出出色的耐烧蚀性能。

近些年在 C/C 复合材料上通过等离子喷涂沉积的陶瓷涂层,从单层、复相涂层到梯度涂层均有多方位细致的研究,并且在在中温段、长时间服役的抗氧化涂层有了较大突破。但由于等离子沉积的涂层自身孔隙率大、与基体结合力较弱等因素在一定程度上会限制涂层的性能,关于高温段的研究报道还是很少。而针对高温段长时间抗氧化涂层,Savage 提出一种多层复相涂层的构思,即“过渡层/阻挡层/密封层/耐烧蚀层”的四相涂层体系^[56]。但四层结构的涂层体系过于繁杂,首先是制备技术,其次涂层间的热失配问题如何解决,并涉及涂层与基体、不同涂层与涂层之间的物化相容性等问题,相关涂层的性能及制备工艺尚未有公开报道。

3 等离子喷涂技术制备 C/C 复合材料表面金属涂层

金属 W、Mo、Re、Ta、Nb 等的熔点高、氧扩散系数低、力学性能优异(见表 3^[57]),可以在 1 100~3 320 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下工作,是最早被应用于航空航天等极端环境服役下的材料(见表 4^[58-59])。金属中 W 的熔点最高,早期用于火箭发动机烧蚀最剧烈的喉衬,但随着技术的发展,W 的高密度极大地限制了其应用,其逐渐被密度仅为 W 的 1/10 的 C/C 复合材料所取代。但是基于 C/C 材料所研发的耐烧蚀热防护材料在航天或弹道导弹发动机喉衬(尤其是固液火箭发动机)中实际应用的表现不如金属钨渗铜喉衬(见表 5^[60])。

表 3 难熔金属的基本性质^[57]

Table 3 Basic properties of refractory metals^[57]

材料	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	热膨胀系数($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)/(10^{-6} K^{-1})	弹性模量($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)/GPa
W	3 410	19.3	4.6	411
Mo	2 617	10.2	5.4	324
Re	3 180	21.04	6.8	466
Ta	2 996	16.6	6.6	186
Nb	2 468	8.57	7.1	105

表 4 国外武器装备的热防护材料^[58-59]

Table 4 Thermal protection materials in foreign weapons and equipment^[58-59]

武器装备	部位	材料	国别
北极星 A-3 导弹	喷管	W	美国
阿吉娜宇宙飞船	燃烧室	Ta-W	美国
601HP 卫星	喷管	Re-Ir	美国
“旋火”导弹	喷管	Mo	英国
“飞鱼”导弹	喷管	W-Cu	法国
阿波罗宇宙飞船	燃烧室	Ta-W	美国
民兵 I-III 导弹	燃气舵	W	美国

表 5 固液喷管关键部位材料线烧蚀率对比^[60]

Table 5 Average linear ablation rate of hybrid motor throat materials^[60]

材料	碳/酚醛	高硅氧/酚醛	碳/碳	收敛部分	钨渗铜喉部	扩张部分
平均线烧蚀率/ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	0.645	1.117	0.236	0.151	0.046	0.002

美国 PPI 公司在 SBIR 项目支持下,成功研制出一种薄壁微烧蚀喉衬材料,该材料已经在 SM-3 导弹发动机上得到应用;这种微烧蚀喉衬是将高熔点的金属和陶瓷粉末通过 VPS 技术净尺寸成型的,在一系列的试验中烧蚀率小于 0.025 mm/s ,不足 4D C/C 喉衬的 90%^[58]。Tokunaga 等^[61]通过物理气相沉积在 C/C 基材表面沉积钨与铼的复合过渡层,然后采用 VPS 技术制备钨外层,该材料在高温高负荷下的疲劳寿命可达 60 次。从最初的金属构件到金属薄壁材料,再到金属涂层与复合材料相结合,PS 技术为金属的轻质化提供了新的解决方案。

近几年在 C/C 复合材料上通过等离子喷涂制备的金属涂层以 W 为主,从单层涂层体系到复相涂层体系都有开展研究。Zhou 等^[62-64]通过 APS 技术在 C/C 复合材料表面制备出厚度为 1.2 mm 的 W 涂层(见图 7),W 涂层显著改善了 C/C 复合材料的耐烧蚀性;经氧乙炔烧蚀 30 s 后,其线烧蚀率为 0.026 7 mm/s ,远低于未喷涂 W 涂层的 C/C 复合材

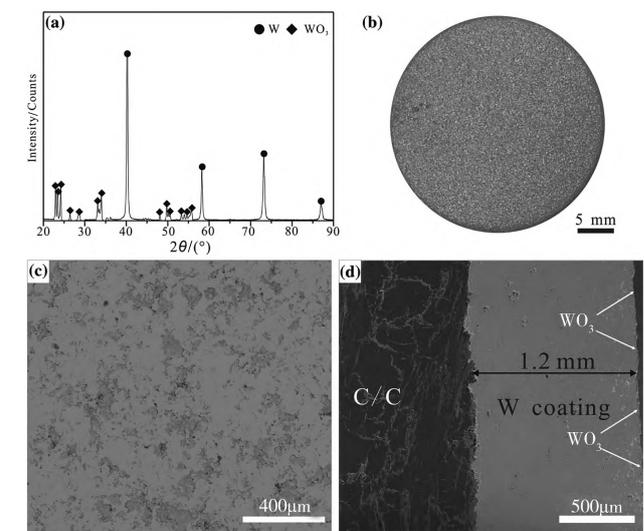


图 7 等离子喷涂 W 涂层的(a)XRD 图、(b)表面宏观图,以及(c)表面和(d)横截面的 SEM 图^[62]

Fig.7 (a) XRD patterns, (b) surface macrograph, and SEM micrographs of (c) surface and (d) cross section of plasma-sprayed W coating^[62]

料(0.061 2 mm/s);之后对 C/C 复合材料进行反应熔渗工艺(Zr/Cu, Zr/Si/C)制备内层(ZrC-Cu, ZrC-SiC)、APS 技术喷涂外层 W 的研究。在 Zr 中添加 Cu,一方面可以降低 Zr 与热解炭的反应温度,另一方面由于 Cu 的低熔点和沸点,高温下其可以带走大量的热量,显著提升材料的耐烧蚀性^[65-66]。Guo 等^[13]根据钨渗铜的自发汗结构,考察了 Cu 含量对 W 涂层耐烧蚀性能的影响,结果表明,添加铜后,涂层整体硬度下降,但由于 Cu 优异的延展性,涂层耐热冲击性得到极大的改善;喷涂过程中由于铜的熔点低,使得熔化更加充分,导致飞行速度较慢,熔融的 Cu 落在半熔融 W 的后方,形成特殊的 W/Cu 交替涂层;当 Cu 含量为 12%(质量分数)时,复相涂层的发汗结构最多可以将材料表面温度降低 300 °C,经氧乙炔烧蚀 60 s 后,材料的线性和质量烧蚀率分别为 -0.56 μm/s、-0.11 mg/s。

C/C 复合材料与 W 的热膨胀系数不匹配,直接进行等离子喷涂,基体与涂层间会存在较大的热应力,喷涂到一定厚度会产生裂纹甚至翘边,可以通过制备过渡层缓解热应力。Guo 等^[67]通过 PC 法在 C/C 复合材料表面制备了 SiC 内层,然后采用 SAPS 技术喷涂 W 涂层。SiC 内层可以减轻喷涂时的热应力和预防高温下(1 473 K)脆性碳化钨的形成。Liu 等^[68]通过 APS 技术在 C/C 材料表面制备了 MoSi₂-W 涂层,MoSi₂中出现了大量的孔隙和微裂纹,虽然可以缓解涂层的热应力,但不利于提升材料的耐氧化性能。Wen 等^[69]在 C/SiC 复合材料表面喷涂了 W/ZrC 涂层,W 作为缓冲内层,起到缓解 C/SiC 与 ZrC 之间热失配的作用;超音速火焰烧蚀 60 s 后材料的线性和质量烧蚀速率分别为 0.005 33 mm/s、0.295 g/s。W/ZrC 双涂层体系的烧蚀过程主要为机械烧蚀,烧蚀过程中释放的气体会带走大量热量,熔化的针状 WO₃ 晶体也会消耗大量的热量,并形成致密的表面。

4 结语与展望

本文总结了近年来通过等离子喷涂技术在 C/C 复合材料表面制备耐烧蚀抗氧化涂层的研究进展,开发低成本、轻质化、可靠的烧蚀防护技术已成为近几十年来的一个关键技术目标。通过等离子喷涂技术在 C/C 复合材料表面制备的耐烧蚀抗氧化涂层展现出经济、高效的优势,在低成本、快速制备弹道导弹、航空航天飞行器的热防护材料时有着极大的优势,极具工程化应用前景。但沉积的涂层孔隙率大,与基体多为机械结合,还存在与基体的热失配等问题亟待解决。未来通过等离子喷涂技术制备耐烧蚀抗氧化涂层的研究方向应聚焦在以下几个方面:

(1) 通过单一的等离子喷涂技术在 C/C 复合材料表面制备耐烧蚀抗氧化涂层技术的研究。等离子喷涂技术因高效、便捷地制备涂层而受到广泛关注。通过单一的等离子喷涂技术制备抗氧化涂层的研究十分有限,大部分研究报道均是先通过化学气相沉积法、包埋法等先在 C/C 基材表面制备 SiC 内层,然后进行外层的喷涂,复合材料整体的性能提升,但是极大地增加产品成型周期和生产成本,等离子喷涂技术的优势并没有得到很好的体现。为了发挥等离子喷涂技术高效、便捷的优势,未来可以考虑通过等离子喷涂技术在 C/C 复

合材料表面一体化成型复相涂层。

(2) C/C 复合材料曲面、复杂构件喷涂工艺的研究。相关研究报道均是在 C/C 复合材料平板上进行垂直角度喷涂,关于在异形件、曲面上进行喷涂的报道极少。热防护材料(如喷管喉衬、扩张段等)多为异形件,喷涂时由于控制喷枪的机械臂较大,极难保证喷涂时均是垂直方向,往往是同一喷涂参数下对制件进行了多个角度的喷涂,导致涂层整体性能参差不齐。

(3) C/C 复合材料表面喷涂金属的研究。金属的优异性能是复合材料难以比拟的,一直在热防护材料领域占有一定的比例。但是金属密度在一定程度上限制了其在新一代航空航天热防护材料中的应用。通过等离子喷涂技术在 C/C 复合材料表面制备金属涂层,金属涂层与轻质材料相结合,既解决了金属的高密度问题,又可以保留金属原有的优异性能,极具发展潜力与应用前景。

参考文献

- Zhu Y, Hu Y, Cui H, et al. *Ceramics International*, 2021, 47(5), 6554.
- Fahrenholtz W G, Hilmas G E. *Scripta Materialia*, 2017, 129, 94.
- Jin X, Fan X, Lu C, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(1), 1.
- Tang S, Hu C. *Journal of Materials Science & Technology*, 2017, 33(2), 117.
- Windhorst T, Blount G. *Materials & Design*, 1997, 18(1), 11.
- Ruan Q, Li R Z, Xue P F, et al. *Aerospace Manufacturing Technology*, 2020(5), 66(in Chinese).
阮强, 李瑞珍, 薛鹏飞, 等. *航天制造技术*, 2020(5), 66.
- Yin Z, Tao S, Zhou X, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(6), 1143.
- Lashmi P G, Ananthapadmanabhan P V, Unnikrishnan G, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(8), 2731.
- Gulyaev I P, Kuzmin V I, Kornienko E E, et al. *Journal of Physics Conference Series*, DOI:10.1088/1742-6596/1393/1/012085.
- Xue C X, Zhu Y L. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2012, 31(4), 884(in Chinese).
薛春霞, 朱云龙. *硅酸盐通报*, 2012, 31(4), 884.
- Wang C C, Li K Z, He D Y, et al. *Ceramics International*, 2019, 45(17), 21960.
- Gu S, Zhang S, Liu F, et al. *Applied Surface Science*, 2018, 455, 849.
- Guo L J, Peng J, Wang H Q, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 703, 560.
- Wang L, Fu Q G, Liu N K, et al. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2016, 25(7), 1280.
- Lu G M. Fundamental research on plasma spraying process for bevel coating. Master's Thesis, Xinjiang University, China, 2018 (in Chinese).
路广明. 斜面涂层的等离子喷涂工艺基础研究. 硕士学位论文, 新疆大学, 2018.
- Zou K, Zou J P, Deng C M, et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31(1), 243.
- Wang J W, Liu M, Deng C M, et al. *Equipment Environmental Engineering*, 2016, 13(3), 43 (in Chinese).
王佳文, 刘敏, 邓春明, 等. *装备环境工程*, 2016, 13(3), 43.
- Krenkel W, Berndt F. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2005, 412(1-2), 177.
- Bartuli C, Valente T, Tului M. *Surface & Coatings Technology*, 2002, 155(2-3), 260.
- Tului M, Marino G, Valente T. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201(5), 2103.
- Hu C, Niu Y, Li H, et al. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2012, 21(1), 16.
- Wang C, Li K, He Q, et al. *Materials & Design*, 2018, 152, 40.
- Yao X, Li H, Zhang Y, et al. *Journal of Thermal Spray Technology*,

- 2013, 22 (4), 531.
- 24 Hu D, Fu Q, Liu T, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40 (2), 212.
- 25 Li K, Liu G, Zhang Y. *Surface & Coatings Technology*, 2019, 357, 48.
- 26 Kang B R, Kim H S, Oh P Y, et al. *Materials*, 2019, 12(5), 747.
- 27 Yao D J, Li H J, Wu H, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(15), 3739.
- 28 Yang Y, Li K Z, Zhao Z G, et al. *Advances in Applied Ceramics*, 2016, 115 (8), 473.
- 29 Feng G, Li H, Yao X, et al. *Surface & Coatings Technology*, 2020, 400.
- 30 Yang Y, Li K, Zhao Z, et al. *Ceramics International*, 2017, 43 (1), 1495.
- 31 Wang Y J, Li H J, Fu Q G, et al. *Ceramics International*, 2013, 39 (1), 359.
- 32 Guo L J, Peng J, Kou G, et al. *Ceramics International*, 2017, 43(12), 8989.
- 33 Wang C C, Li K Z, He D Y, et al. *Applied Surface Science*, 2020, 506, 144776.
- 34 Han W, Liu M, Deng C, et al. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2018, 47(4), 1043.
- 35 Zou B, Khan Z S, Gu L, et al. *Corrosion Science*, 2012, 62, 192.
- 36 Ying W, Binglin Z, Xizhi F, et al. *Key Engineering Materials*, 2013, 537, 36.
- 37 Zou B, Hui Y, Huang W, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(7), 2017.
- 38 Zhang J P, Fu Q G, Zhang P F, et al. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 285, 24.
- 39 Hu C, Niu Y, Li H, et al. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 217, 105.
- 40 Huo C, Guo L, Zhou L, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 752, 489.
- 41 Parthasarathy T A, Rapp R A, Opeka M, et al. *Acta Materialia*, 2007, 55 (17), 5999.
- 42 Wang L L, Yan L S, Guo C Y, et al. *Acta Materialia Composita Sinica*, 2020, 37(9), 2250 (in Chinese).
王玲玲, 闫联生, 郭春园, 等. *复合材料学报*, 2020, 37(9), 2250.
- 43 Wei X, Li J W, Zhang W G. *Equipment Environmental Engineering*, 2016, 13(3), 12 (in Chinese).
魏玺, 李捷文, 张伟刚. *装备环境工程*, 2016, 13(3), 12.
- 44 Xu L, Cheng J, Li X, et al. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101 (9), 3830.
- 45 Hu C, Niu Y, Huang S, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 646, 916.
- 46 Ma H, Miao Q, Liang W, et al. *Ceramics International*, 2021, 47(5), 6728.
- 47 Xu J, Liu Y, Ma Z, et al. *Ceramics International*, 2021, 47(1), 400.
- 48 Li J, Zhang Y, Wang H, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 824.
- 49 Choury J J. In: 12th Propulsion Conference. Palo Alto, CA, USA, 1976.
- 50 Zhang Y, Zhou S M, Xia J T. *Carbon Techniques*, 2004(4), 20 (in Chinese).
张勇, 周声勋, 夏金童. *炭素技术*, 2004(4), 20.
- 51 Choi S D, Seo H I, Lim B J, et al. *Composites Research*, 2018, 31(5), 260.
- 52 Huo C, Guo L, Wang C, et al. *Ceramics International*, 2019, 45(2), 1777.
- 53 Ren J, Zhang Y, Fu Y, et al. *Surface & Coatings Technology*, 2018, 344, 250.
- 54 Balani K, Gonzalez G, Agarwal A, et al. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(4), 1419.
- 55 Pu H, Niu Y, Hu C, et al. *Ceramics International*, 2015, 41(9), 11387.
- 56 Savage. *Carbon-carbon composites*, Chapman and Hall, London, 1993.
- 57 Cai Z Y, Shen H T, Liu S N, et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30 (9), 1991 (in Chinese).
蔡圳阳, 沈鸿泰, 刘赛男, 等. *中国有色金属学报*, 2020, 30(9), 1991.
- 58 Jie H Z, Cui H, Li R Z, et al. *Materials Reports*, 2015, 29(S1), 53 (in Chinese).
解惠贞, 崔红, 李瑞珍, 等. *材料导报*, 2015, 29(S1), 53.
- 59 Qiu Z M. *Solid rocket motor materials and technology*, China Astronautic Publishing House, China, 1995, pp. 495 (in Chinese).
丘哲明. *固体火箭发动机材料与工艺*, 中国宇航出版社, 1995, pp. 495.
- 60 Zhu Y, Sun J T, Yan L S, et al. *Journal of Functional Materials*, 2019, 50(6), 6206 (in Chinese).
朱阳, 孙建涛, 闫联生, 等. *功能材料*, 2019, 50(6), 6206.
- 61 Tokunaga K, Kubota Y, Noda N, et al. *Fusion Engineering and Design*, 2006, 81(1-7), 133.
- 62 Zhou Z, Wang Y, Gong J, et al. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2016, 25(8), 1657.
- 63 Zhou Z, Sun Z, Wu H, et al. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20 (5).
- 64 Zhou Z, Niu F, Hu X, et al. *Advanced Engineering Materials*, 2021, 23 (6), 2001457.
- 65 Lipke D W, Zhang Y S, Liu Y J, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30(11), 2265.
- 66 Wang S, Zhu Y L, Chen H M, et al. *Ceramics International*, 2014, 40 (5), 7307.
- 67 Guo L J, Peng J, Guo C, et al. *Vacuum*, 2017, 143, 262.
- 68 Liu Y B, Wang Q S, Ma Z, et al. *Materials Research Innovations*, 2014, 18, 1017.
- 69 Wen B, Ma Z, Liu Y, et al. *Ceramics International*, 2014, 40(8), 11825.

(责任编辑 杨霞)



张曦攀, 2019年毕业于四川大学高分子科学与工程学院, 获得工学学士学位。现为西安航天复合材料研究所硕士研究生, 在崔红研究员的指导下进行研究。目前主要研究领域为高温材料及制造。



崔红, 通信作者, 1995年毕业于航天动力技术研究院, 获得材料工程硕士学位, 2000年毕业于西北工业大学, 获得材料学博士学位, 2004年被聘为研究员。主要从事航天发动机用炭/炭复合材料技术基础、抗烧蚀炭/炭复合材料研究, 共发表国内外论文100余篇, 申请专利22项, 授权5项。