

前 言

航天飞行器作为先进飞行技术的代表，已成为多国重点布局的科技装备。在跨大气层加速与巡航过程中，飞行器须以极高速度飞行，表面因剧烈气动加热而产生极端热载荷。鼻锥、机翼前缘及动力系统等热端部件不仅要承受高温、高应力与燃气冲刷的复合作用，还须应对凝聚相颗粒的侵蚀及外来物撞击，其服役环境已远超传统高温材料的耐受极限。因此，开发适用于超高温极端环境的非烧蚀型热防护材料，已成为我国建设空天强国进程中亟待攻克的关键技术难题。

超高温陶瓷涂层凭借优异的高温稳定性、相结构稳定性及抗烧蚀性能，在高速飞行器热端部件中展现出重要应用潜力。单一组分的超高温陶瓷涂层存在防护温域有限、结合强度不足及本征脆性较大等问题，严重影响热防护效果、缩短服役寿命。为了提升超高温陶瓷热防护涂层的综合性能，国内外科研机构与学者开展了大量研究工作。

目前，有关超高温陶瓷涂层的文献资料多散见于期刊论文，尚缺乏系统性总结的专著。基于此，本书结合前人研究积累与团队多年科研成果，系统梳理超高温陶瓷涂层的制备技术、性能表征方法与改性策略；针对超高温陶瓷热防护涂层的主要失效模式，深入剖析其失效机理；围绕宽温域改性、结合力强化与强韧化设计三个维度，系统阐述涂层的改性思路与研究进展。书中结合作者团队的具体科研成果，详细阐释涂层的改性机制与性能演化规律，相关内容将为推动我国航天飞行器热防护技术的创新与发展提供有益参考。本书的主要内容和写作分工如下：

第1章：绪论，由童明德和付前刚负责；

第2章：超高温陶瓷涂层制备技术，由童明德和岳珠峰负责；

第3章：超高温陶瓷涂层性能测定方法，由冯涛和李翰翔负责；

第4章：超高温陶瓷涂层宽温域改性，由童明德和孙中原负责；

第5章：超高温陶瓷涂层结合力强化，由温志勋和蔡翔宇负责；

第6章：超高温陶瓷涂层强韧化，由林红娇和童明德负责。

感谢国家自然科学基金(52302108)、中国博士后科学基金(2023M742630)和超高温结构复合材料重点实验室开放课题(JKCYS2023607001-02)的资助和支持。感谢清洁高效透平动力装备全国重点实验室和西北工业大学超高温结构复合材料重点实验室的大力支持和帮助。

限于作者水平，书中难免存在不妥之处，欢迎广大读者批评指正！

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 C/C 复合材料的热防护技术	1
1.2.1 基体改性技术	1
1.2.2 涂层技术	3
1.3 热防护涂层的特性与研究进展	3
1.3.1 涂层的基本特性	3
1.3.2 热防护涂层分类	5
1.3.3 陶瓷涂层研究进展	5
1.4 超高温陶瓷涂层失效与改性	8
1.4.1 极端烧蚀环境特征	8
1.4.2 超高温陶瓷涂层的典型失效模式	9
1.4.3 超高温陶瓷涂层改性策略	11
1.5 小结	12
参考文献	12
第 2 章 超高温陶瓷涂层制备技术	17
2.1 引言	17
2.2 反应熔渗技术	17
2.2.1 定义及反应原理	17
2.2.2 技术特点	18
2.2.3 设备要求	18
2.3 高温喷涂技术	19
2.3.1 定义及反应原理	19
2.3.2 技术特点	19
2.3.3 高温喷涂技术的分类	20
2.3.4 设备要求	22
2.4 闪速烧结技术	22
2.4.1 定义及反应原理	22

2.4.2 技术特点	23
2.4.3 设备要求	23
2.5 激光熔覆技术	24
2.5.1 定义及反应原理	24
2.5.2 技术特点	24
2.5.3 设备要求	24
2.6 料浆-渗硅技术	25
2.6.1 定义及反应原理	25
2.6.2 技术特点	25
2.6.3 设备要求	26
2.7 化学气相沉积技术	26
2.7.1 定义及反应原理	26
2.7.2 技术特点	26
2.7.3 设备要求	27
2.8 小结	29
参考文献	29
第3章 超高温陶瓷涂层性能测定方法	31
3.1 引言	31
3.2 涂层孔隙率的测定方法	31
3.2.1 压汞法	31
3.2.2 阿基米德法	34
3.3 涂层性能的测定方法	36
3.3.1 划痕法测定涂层结合力	36
3.3.2 黏结拉拔法测定涂层结合力	37
3.3.3 压痕法测定涂层断裂韧性	39
3.3.4 落锤冲击法测定涂层抗冲击性能	40
3.3.5 热震试验测定涂层抗热冲击性能	41
3.3.6 氧-乙炔烧蚀测定涂层的抗烧蚀性能	42
3.3.7 涂层的热导率测定	43
3.4 小结	45
参考文献	45
第4章 超高温陶瓷涂层宽温域改性	46
4.1 引言	46
4.2 超高温涂层粉化氧化机制	47
4.2.1 气体副产物逸散	47

4.2.2 氧化物相变	48
4.3 宽温域改性原理	49
4.3.1 玻璃相愈合	52
4.3.2 氧化物烧结	54
4.4 宽温域改性技术	56
4.4.1 自愈合微结构构筑	57
4.4.2 多组元陶瓷改性	67
4.4.3 高熵陶瓷涂层	74
4.5 小结	84
参考文献	84
第 5 章 超高温陶瓷涂层结合力强化	90
5.1 引言	90
5.2 界面结合	90
5.2.1 界面结合概念	90
5.2.2 影响因素	91
5.2.3 界面优化设计	91
5.3 结合力失效机制	94
5.3.1 热力学失效	94
5.3.2 物理缺陷失效	96
5.3.3 化学腐蚀失效	98
5.4 结合力增强策略	100
5.4.1 物理增强	100
5.4.2 化学增强	106
5.4.3 协同增强	111
5.5 小结	114
参考文献	114
第 6 章 超高温陶瓷涂层强韧化	117
6.1 引言	117
6.2 涂层脆性失效机制	117
6.2.1 晶界特性与裂纹扩展路径	117
6.2.2 残余应力对陶瓷韧性的影响	119
6.3 涂层强韧化改性	120
6.3.1 多层结构增强	121
6.3.2 颗粒增强	122
6.3.3 一维增强	125

6.3.4 界面改性	130
6.4 小结	156
参考文献	157

第 1 章 绪 论

1.1 引 言

航天飞行器在跨大气层或再入大气层飞行的服役工况下,其鼻锥和动力系统结构部件将承受高温、高应力和燃气冲刷的极端服役环境^[1-4]。该类飞行器服役工况已然超出了传统耐高温材料的服役极限,开发超高温极端环境非烧蚀型热防护材料已成为我国建设空天强国亟待解决的关键问题。

碳/碳(C/C)复合材料,是以碳纤维为增强体,以碳[包括热解炭(pyrolytic carbon, PyC)、无定形碳和石墨等]为基体的复合材料^[5-7],具有低密度($\rho_{C/C} < 2.2\text{g/cm}^3$)、耐高温、高比强度、高模量和低热膨胀系数等一系列优异性能^[8-11]。此外,在无氧环境中,C/C 复合材料的力学性能随温度升高不降反升^[12-14],具有其他材料体系无可比拟的优势。因此,在众多高温结构材料体系中,C/C 复合材料脱颖而出,被认为是最具潜力的宇航结构材料之一。目前,C/C 复合材料在航空、航天领域中的应用已经初具规模,如飞机刹车盘等。在氧化烧蚀环境下,C/C 复合材料会发生剧烈的氧化失重和机械剥蚀,这极大限制了该材料的应用和发展。因此,热防护技术成为 C/C 复合材料在空天领域应用和发展的关键。

1.2 C/C 复合材料的热防护技术

烧蚀过程是一个包括热量传递、动量传递、质量传递和化学反应的复杂多重反应耦合过程。在高温高速气流及粒子冲刷下,C/C 复合材料在发生剧烈氧化的同时,会面临严重的机械剥蚀,造成自身质量损失,从而导致力学性能大幅衰减。针对这一难题,国内外学者采用的热防护技术主要包括两种^[8]:一种是以材料本身对氧化反应进行反催化为前提的基体改性技术^[11];另一种是以防止氧接触为前提的涂层技术^[13]。

1.2.1 基体改性技术

基体改性技术是指将抗烧蚀组元(包括陶瓷、金属或玻璃等)作为改性剂引入 C/C 复合材料,以达到提升材料自身抗烧蚀性能的效果。目前,改性剂的引入方法主要包括前驱体浸渍裂解(precursor infiltration and pyrolysis, PIP)法^[15]、料浆浸

渗(slurry infiltration, SI)法^[16]、反应熔渗(reactive melt infiltration, RMI)法^[17]和化学气相渗透(chemical vapor infiltration, CVI)法等^[18]。根据改性剂作用机制的不同,可将其分为以下四种类型。

1) 发汗冷却型改性剂

发汗冷却型改性剂主要指高温下易挥发类物质。将该类改性组元引入 C/C 复合材料中,旨在通过改性剂在烧蚀过程中的快速挥发吸收热量,从而降低 C/C 复合材料表面烧蚀温度,提高材料抗烧蚀性能。Kou 等^[19]采用 PIP 法向 C/C 复合材料中引入金属铜(Cu)。在烧蚀过程中,改性后试样的表面温度相较于纯 C/C 复合材料下降约 230℃,线烧蚀率和质量烧蚀率分别下降约 50.7%和 32.6%。Ran 等^[20]将金属铜钛合金(Cu-Ti)作为改性组元引入 C/C 复合材料,制备出 C/C-Cu-Ti 复合材料,使材料的力学性能提升约 30.3%。Hao 等^[21]采用反应熔渗技术向 C/C 复合材料中引入 Si-Al-Ti,制备的 C/C-Si-Al-Ti 复合材料也表现出了良好的抗烧蚀性能。

2) 愈合修复型改性剂

愈合修复型改性剂是指氧化或烧蚀过程中能够生成玻璃态等缺陷修复剂的物质。Si 基或 B 基陶瓷是最典型的愈合修复型改性剂。在 C/C 复合材料的烧蚀过程中,该类改性剂氧化后生成的玻璃态氧化物能封填 C/C 复合材料表面产生的缺陷,并阻止氧化性气体向材料内部进一步扩散,从而提升材料的抗氧化烧蚀性能。Zhang 等^[22]采用 PIP 法向 C/C 复合材料中引入 SiC,在等离子烧蚀过程中,材料表面生成 SiO₂ 玻璃膜,愈合了试样表面缺陷,阻止了氧化性气体扩散进入复合材料内部,提升了材料的抗烧蚀性能。Wang 等^[23]采用激光熔覆技术将 SiO₂-Nd₂O₃/Si-SiC-MoSi₂ 材料体系用于修复 C/C 复合材料,激光烧蚀后,修复试样表面生成致密玻璃阻氧层。

3) 烧结阻挡型改性剂

烧结阻挡型改性剂烧蚀后所得的氧化产物仍具有良好的耐高温性能,同时该氧化产物在高温下会发生烧结,最终在 C/C 复合材料表面形成阻挡层,抵挡高温焰流对内部材料的冲刷,从而保护内部 C/C 复合材料。Zhao 等^[24]采用 PIP 法向 C/C 复合材料中引入 ZrC 相,获得 C/C-ZrC 复合材料,其弯曲强度约为(187.2±40.4)MPa,相比于未改性的 C/C 复合材料,改性后的试样线烧蚀率大幅度降低,烧蚀后试样表面残留大量 ZrO₂ 陶瓷。

4) 复合型改性剂

复合型改性剂为发汗冷却型改性剂、愈合修复型改性剂和烧结阻挡型改性剂三种组合后的改性剂,兼具两种或三种改性剂的功能。Zhao 等^[25]采用 PIP 法向 C/C 复合材料中引入 ZrC-SiC,既能够在烧蚀过程中形成 ZrO₂ 层,阻挡高温焰流对内部材料的冲刷和剥蚀,又能生成 Zr-Si-O 玻璃相,在一定程度上阻挡氧化性气体接触材料内部的碳纤维和 PyC 基体。

基体改性技术能有效改善 C/C 复合材料的抗烧蚀性能,但该技术仍存在以下问题:

(1) 不能完全避免氧化性气体与材料中的碳直接接触,烧蚀过程中材料的碳纤维和碳基体仍会发生氧化。

(2) 制备过程中,改性组元的引入易造成纤维损伤,扫描电子显微镜(SEM)照片如图 1-1 所示^[26]。

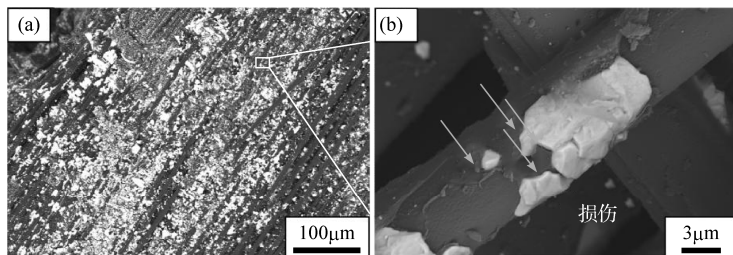


图 1-1 PIP 后的 HfC 碳纤维表面的 SEM 照片^[26]

(b)是(a)的放大图

(3) 改性剂引入量不足会导致热防护效果不足,引入量过多会导致 C/C 复合材料密度升高。

1.2.2 涂层技术

涂层技术指的是将抗烧蚀组元涂覆于 C/C 复合材料表面的隔绝型热防护技术,涂覆涂层具有阻氧和抗冲刷的功能^[27-31]。相比于基体改性技术,涂层技术具有如下优点:能够完全包覆 C/C 复合材料表面,隔绝高温氧化性气体与材料内部游离碳的直接接触;涂层制备过程不会对 C/C 复合材料内部碳纤维造成损伤,对材料力学性能影响较小;制备涂层厚度有限,对 C/C 复合材料密度影响较小。

因此,涂层技术有望实现 C/C 复合材料热结构件在高温极端环境下的应用。C/C 复合材料热防护涂层的制备方法主要包括:包埋固渗(pack cementation, PC)^[32]、等离子喷涂(plasma spraying, PS)^[33-35]、料浆涂刷(slurry coating, SC)^[36-38]、激光熔覆(laser cladding, LC)^[39-41]和化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)^[42-44]等。

1.3 热防护涂层的特性与研究进展

1.3.1 涂层的基本特性

高温燃气环境下, C/C 复合材料的烧蚀方式主要分为两种,即热化学烧蚀和

机械剥蚀。热化学烧蚀是指 C/C 复合材料在高温有氧环境下发生剧烈氧化,生成大量 CO 或 CO₂ 气体,导致材料损失严重,力学性能大幅度衰减。机械剥蚀是指在高速气流冲刷下,C/C 复合材料表面物质发生明显的破坏和剥落。随着环境温度的上升或氧化时间的延长,C/C 复合材料表面物质的致密度和内聚力会严重下降,机械剥蚀越发严重。

为了保证 C/C 复合材料在高温燃气环境下稳定服役,制备的热防护涂层材料必须具备以下几点特性^[45-53]。

1) 良好的物理化学相容性

相容性是指涂层与基底材料之间相互容纳的能力。良好的物理化学相容性是热防护涂层完全包覆 C/C 复合材料的基础。除了制备工艺,涂层的结合力主要取决于涂层材料与 C/C 复合材料基底的物理化学相容性。相容性越好,涂层的结合强度越高,其在制备和服役过程中发生剥落和起皮现象的概率越小。

2) 熔点高和氧扩散系数小

根据 C/C 复合材料燃气冲刷的服役环境,涂层材料及其氧化产物必须具有耐高温和阻氧扩散的特性。若涂层材料的熔点较低,其在服役环境下会转变为低黏度液相并被吹离材料表面,导致涂层热防护失效。若涂层材料阻氧能力较弱,在服役过程中,氧化气氛易扩散进入涂层内部,导致 C/C 复合材料基底氧化,同样会导致涂层失效。

3) 难挥发和耐冲刷

在高温、有氧和高质流冲刷环境下,涂层材料及其氧化物往往会发生一定消耗,挥发和机械剥蚀是涂层材料消耗的主要方式。涂层材料的消耗速率是决定其热防护性能的关键因素。饱和蒸气压低的涂层材料挥发速率慢,良好的抗冲刷能力意味着涂层材料不易发生机械剥蚀。因此,难挥发和耐冲刷是高性能热防护涂层材料的必备要素。

4) 优异的相稳定性

相稳定性是指材料高低温变换过程中晶体结构的稳定性。相稳定性越高,越不易发生相变。高温极端环境下的热防护涂层,涂层材料及其氧化产物必然要具备优异的相稳定性,这样才能避免高低温交变过程中涂层材料因相变产生较大应力,进而诱发涂层剥落或发生开裂现象,导致涂层热防护性能下降。

5) 良好的韧性

真实服役环境下,高温热结构件不仅要承受高温、高质流和氧化环境,还要承受外物冲击。良好的韧性能够保证涂层在外物冲击后不发生明显开裂,在后续燃气冲刷下,仍然能对 C/C 复合材料基底起到较好的热防护效果,这样才能满足飞行器热结构件的安全性要求。

1.3.2 热防护涂层分类

随着 C/C 复合材料热防护涂层技术研究的深入,国内外学者进行了大量工作,采用各种制备方法开发了多种热防护涂层体系,大致可分为三类,即金属涂层、玻璃涂层和陶瓷涂层。

金属涂层具有熔点高($>2400^{\circ}\text{C}$)、致密性好、阻氧能力强和韧性好等优点。其中,以金属铱(Ir)涂层为代表的热防护涂层的研究工作较多。Chen 等^[54]和 Snell 等^[55]分别采用双辉等离子渗透法和激光诱导液相沉积法,在 C/C 复合材料基底表面制备了 Ir 涂层。虽然在 C/C 复合材料表面制备了 Ir 涂层,但由于 Ir 的热膨胀系数($\alpha_{\text{Ir}} \approx 6.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)和 C/C 的热膨胀系数($\alpha_{\text{C/C}} \approx 1.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)差异较大(热失配大),涂层易发生开裂。此外,由于 Ir 的氧化产物熔点较低(约 1100°C)^[56],高速气流冲刷下会产生较大消耗,该涂层热防护效果不理想。此外,金属涂层与 C/C 复合材料的物理化学相容性较差,制备涂层结合强度较低,限制了其在 C/C 复合材料热防护领域的应用和发展。

玻璃涂层具有自愈合能力强、氧渗透率低和润湿性良好的优势^[57-59]。已开发的玻璃涂层包括硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、硅酸盐玻璃及复合玻璃体系。由于玻璃涂层的热防护温度较低,只适用于 1600°C 以下 C/C 复合材料的长时间热防护,不适用于极端高温燃气的服役环境。

陶瓷涂层具有硬度高、熔点高和氧扩散系数小等优点,能够有效弥补金属涂层和玻璃涂层在 C/C 复合材料热防护领域的不足,是目前 C/C 复合材料抗烧蚀涂层领域最具潜力的涂层材料体系^[60-61]。陶瓷涂层种类繁多,大致可分为氧化物陶瓷涂层、硅基陶瓷涂层和超高温陶瓷涂层等。

1.3.3 陶瓷涂层研究进展

1. 氧化物陶瓷涂层

氧化物陶瓷由于具有耐高温氧化性强和热导率小等优点,最先受到国内外学者的广泛关注。常用于热防护涂层的氧化物陶瓷材料包括 Al_2O_3 、 Nd_2O_3 、 TiO_2 和 ZrO_2 等。Wang 等^[62]采用激光熔覆和包埋固渗法在 C/C 复合材料表面制备了 $\text{SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 涂层,并研究了该涂层的激光烧蚀行为,发现该涂层具有优异的抗激光烧蚀性能,烧蚀区域出现了致密且平滑的玻璃膜。Feng 等^[63]采用等离子喷涂和包埋固渗法在 C/C 复合材料表面制备了 SiC/ZrO_2 涂层,利用氧化物高温下的烧结形成致密熔流阻挡层,提升了 C/C 复合材料的抗烧蚀性能。氧化物陶瓷材料与 C/C 复合材料基底之间的化学相容性较差,两者直接接触易导致 C/C 复合材料基底的本征氧化,因此氧化物陶瓷涂层往往需要与其他内涂层相结合,才能发挥较好的热防护效果。

2. 硅基陶瓷涂层

硅基陶瓷涂层是指以硅元素为主要组成部分的热防护涂层。与氧化物陶瓷涂层不同,硅基陶瓷涂层与 C/C 复合材料之间的化学相容性良好,因此 C/C 复合材料表面硅基陶瓷涂层的界面结合强度往往较高。此外,硅基陶瓷涂层还具有熔点高、抗氧化性和愈合能力强等优点。最初开发的硅基陶瓷涂层主要是 SiC 涂层,该类涂层制备简单,且能实现 C/C 复合材料 1500℃静态氧化环境下的有效防护。Zhou 等^[64]和 Li 等^[65]通过包埋固渗法在 C/C 复合材料表面制备了 SiC 涂层,并研究其氧化过程中的微观结构演化规律,发现 SiC 涂层在 1500℃空气氧化环境下具有良好的自愈合能力。

当单一的 SiC 涂层不能满足长时间抗氧化需求时,有学者提出了采用其他元素掺杂的方法提高 SiC 涂层的热防护性能。Liu 等^[66]通过向 SiC 涂层中掺入 Al_2O_3 ,降低了包埋固渗过程中化学反应的活化能,促进了 Si 和 C 的扩散,提高了 SiC 涂层的致密度。Huang 等^[67]研究了不同热处理温度对 Al_2O_3 -SiC 涂层微观结构和抗氧化性能的影响。经对比发现,2100℃下制备的 Al_2O_3 -SiC 涂层致密度最高,抗氧化性能最好。Chu 等^[68]通过化学气相沉积和包埋固渗法制备了 CrSi_2 -SiC-Si 涂层,实现了 C/C 复合材料 1500℃有氧环境下 316h 的长时服役。当氧分压过低^[69]或服役温度高于 1550℃时^[70],涂层中 SiC 陶瓷相的氧化模式会由原先的被动氧化转变为主动氧化,生成气态的 SiO,导致涂层快速消耗,从而加速涂层失效。SiC 陶瓷的主-被动氧化转变条件如图 1-2 所示^[69]。

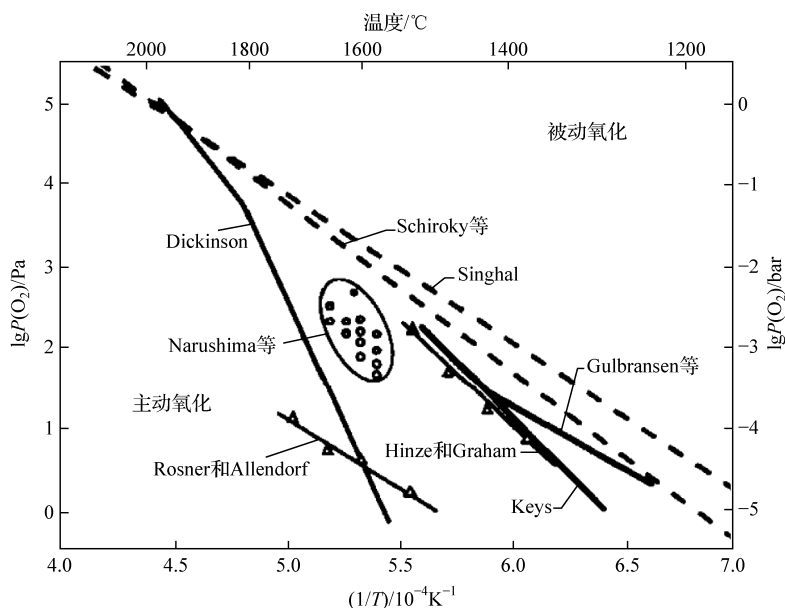


图 1-2 SiC 陶瓷的主-被动氧化转变条件^[69]

$\lg P(\text{O}_2)$ 为氧分压的常用对数; 1bar = 100000Pa; 图中英文人名表示数据来自前人研究工作

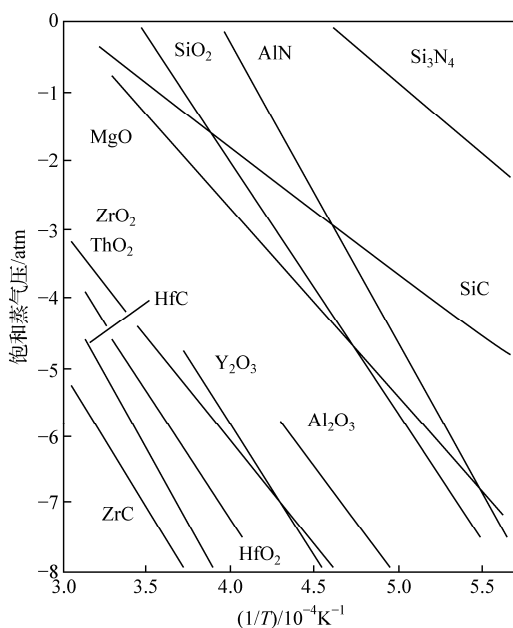
为了使硅基陶瓷涂层在 1600℃ 有氧环境下满足长时服役要求,学者向涂层中引入 MoSi_2 , 用来提升 SiO_2 在高温下的稳定性。Zhang 等^[71]在 C/C 复合材料表面制备了 $\text{MoSi}_2\text{-CrSi}_2\text{-SiC-Si}$ 涂层, 经过 25~1600℃ 的有氧热震测试, 试样的失重率仅为 1.1%。本书作者团队^[72]采用包埋固渗法在 C/C 复合材料表面制备了 $\text{MoSi}_2\text{-CrSi}_2\text{-Si}$ 涂层, 在 1500℃ 有氧环境下服役超过 1000h, 1600℃ 静态氧化 750h 后, 试样的失重仅为 0.43mg/cm^2 。在此基础上, 本书作者团队制备的带有 $\text{SiC/Si-Mo-Cr/MoSi}_2$ 多层涂层的 C/C 复合材料实现了在 1600℃ 风洞环境下的长时服役^[73]。

3. 超高温陶瓷涂层

随着航空航天事业的发展, 先进飞行器热结构件的服役环境变得更加苛刻, 极限服役温度随之升高(>1700℃), 硅基陶瓷涂层已逐渐不能满足新一代先进飞行器的服役环境。因此, 开发具有更高耐温能力的热防护涂层材料成为 C/C 复合材料热防护领域的研究热点。超高温陶瓷是以难熔金属锆(Zr)、铪(Hf)和钽(Ta)的硼化物及碳化物为代表的陶瓷材料, 具有熔点高和相稳定性好的优点, 非常适合作为新一代高速飞行器热结构件的热防护涂层材料^[74-78]。碳化铪(HfC)作为迄今为止熔点最高的单一化合物^[79], 具有优异的抗腐蚀性能和良好的抗冲刷能力。 HfC 从室温到熔点(3890℃)之间仅有一种 NaCl 型面心立方结构, 说明 HfC 具有极好的相稳定性^[80]。同时, HfC 的氧化物 HfO_2 具有较高的熔点(>2800℃)。在众多陶瓷材料中, HfC 及其氧化物具有较低的饱和蒸气压, 如图 1-3 所示^[81], 说明 HfC 及其氧化物在高温下挥发消耗缓慢。此外, 作为碳化物陶瓷, HfC 与 C/C 复合材料的化学相容性较好。

由此可知, HfC 是理想的超高温热端构件的热防护涂层材料。Wang 等^[82]采用 $\text{HfCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{-Ar}$ 体系在 C/C 复合材料表面制备了 HfC 涂层, 揭示了 H_2 流量对涂层微观结构的影响规律。Zhang 等^[83]采用化学气相沉积技术在 C/C 复合材料表面制备了不同微观结构的 HfC 涂层, 实验结果表明, 柱状粗晶粒的 HfC 涂层力学性能良好, 细晶粒 HfC 涂层的抗烧蚀性能相较于其他结构的 HfC 涂层更佳, 线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 $1.25\mu\text{m/s}$ 和 2.02mg/s 。由于 HfC 涂层具有高熔点和难挥发的特点, 其制备受到较大限制, 较为常用的制备方法包括大气等离子喷涂法和化学气相沉积。大气等离子喷涂法具有制备效率高和可控性好的优点, 但在粉末喷射的过程中易导致涂层材料氧化。化学气相沉积具有可绕性强的优点, 制备的涂层致密度较高, 十分适合作为 HfC 涂层的制备方法。

除此之外, 硼化物超高温陶瓷具有优异的耐温性能和相稳定性, 常被用作 C/C 复合材料的热防护涂层材料。与碳化物超高温陶瓷相似, 硼化物超高温陶瓷的主要氧化产物也是耐高温且低挥发的超高温陶瓷氧化物。同时, 硼化物超高温陶瓷

图 1-3 常见耐高温陶瓷材料的饱和蒸气压^[81]

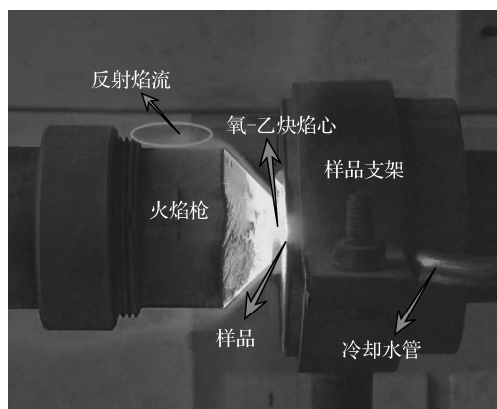
1atm=101325Pa

氧化后生成的 B-O 玻璃相有助于愈合材料表面氧化缺陷,一定程度上阻挡了含氧气氛的向内扩散,改善了涂层的抗氧化能力。Wang 等^[84]通过包埋固渗法在 C/C 复合材料表面制备了 HfB₂ 基层层,实现了 C/C 复合材料 1700℃下 415h 的长时防护。Zhou 等^[85]通过包埋固渗法和气相渗硅技术在 C/C 复合材料表面制备了镶嵌结构的 HfB₂-SiC 涂层,经历(60×3)次循环烧蚀后,涂层的线烧蚀率为 1.62μm/s。Torabi 等^[86]采用等离子喷涂技术制备了 ZrB₂/SiC 涂层,经受了氧丙烷焰流 300s 的烧蚀测试。

1.4 超高温陶瓷涂层失效与改性

1.4.1 极端烧蚀环境特征

飞行器高速巡航、加速或再入大气时,其头锥、前缘或尾喷管等关键部位的材料会因气动热或高温燃气产生动态、非平衡、强梯度的复杂物理化学反应,主要特征为极端高温、高应力、氧化反应和高质流冲刷。氧-乙炔烧蚀如图 1-4 所示,这是一个复杂的热-力-氧多场耦合工况,主要表现为以下几个方面。

图 1-4 氧-乙炔烧蚀^[87]

1) 极端高温

航天飞行器服役过程中,其速度最高可达 25 马赫,构件的表面温度在 2000℃ 以上,材料要承受的热流密度高达兆瓦每平方米级别。在如此高温下,包含高温合金和陶瓷在内的大多数耐高温材料均会因过高的温度而发生熔化或分解,从而影响飞行器的气动外形,导致失效。

2) 高应力

烧蚀过程是一个非均匀且急速的升温过程,会导致构件本身产生较大的温度梯度,从而产生热应力集中。此外,由于温度高、升温快,材料极易发生相变而产生应力。在两种应力的作用下,金属材料极易产生变形,无机非金属材料易引发材料开裂失效。

3) 氧化反应

材料在高温有氧环境下会发生氧化,从而改变其物相组成的微观结构。已有空天飞行器热端部件多为高温合金和无机非金属材料,在高温氧化环境作用下会使材料本身的物理化学性质发生显著的改变。

4) 高质流冲刷

烧蚀往往伴随着剧烈的气流冲刷和颗粒冲蚀,会对材料表面造成瞬态冲击和剪切应力,从而加速材料的剥落,改变构件的外形尺寸。如果考虑高温、氧化、应力和高质流冲刷多场耦合的条件,材料会达到深度的互馈效应,即热载荷加速氧化反应动力学(热-氧耦合),热应力诱发微裂纹扩展(热-力耦合),高质流冲刷剥离氧化层暴露内部基体(力-氧耦合),最终形成微观氧化/宏观剥蚀的正反馈循环,加速材料损失以致完全失效。

1.4.2 超高温陶瓷涂层的典型失效模式

在烧蚀这一复杂的热-力-氧耦合服役环境下,超高温陶瓷涂层难以达到理想

的热防护效果, 常常发生失效。前人研究发现, 超高温陶瓷涂层失效的主要形式包括涂层剥落、剥蚀过快和开裂, 这与涂层热失配大、粉化氧化和脆性大相关。

1. 与 C/C 复合材料基底热失配大

C/C 复合材料的热膨胀系数为 $1.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, HfC 的热膨胀系数约为 $6.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 两者差异较大。在涂层制备过程中, 随着炉体温度的变化, HfC 涂层和 C/C 复合材料基底会发生不同程度的体积变化, 产生较大热应力, 易导致涂层开裂和起皮。此外, 随着制备过程中升降温次数的增加和制备温度的升高, HfC 涂层和 C/C 复合材料之间的热应力变大, 涂层的界面结合强度下降, 从而限制了涂层的抗烧蚀性能。Zhang 等^[88]发现, 单一 HfC 涂层在烧蚀后会发生明显的剥落或开裂现象, 如图 1-5 所示。

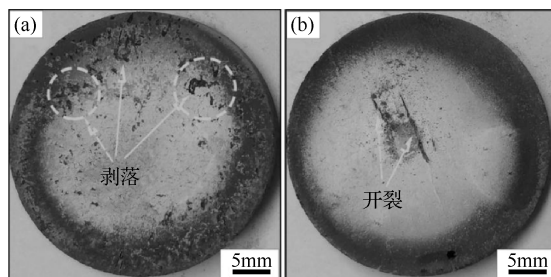


图 1-5 HfC 涂层烧蚀后的剥落(a)和开裂(b)现象^[88]

2. 粉化氧化

在有氧环境下, 当温度超过 1277°C 后, HfC 将发生粉化氧化^[89-90], 由致密的 HfC 涂层转变为内聚力差的多孔单斜 HfO_2 层。该氧化层在 1900°C 以下环境中难以达到烧结状态, 内聚力较差, 在高速气流冲刷作用下机械剥蚀严重, 易导致涂层的快速消耗。由于烧蚀环境下的涂层试样是连续升温的, $1277 \sim 1900^\circ\text{C}$ 阶段难以避免, 这就严重限制了 HfC 涂层的抗冲刷性能。本书作者团队的前期工作表明, 在高温燃气冲刷下, 单一 HfC 涂层会发生严重的粉化氧化和机械剥蚀, 烧蚀后表面缺陷如图 1-6 所示^[91]。

3. 脆性大

作为一种超高温陶瓷材料, HfC 的固有脆性是不可避免的。若涂层在服役过程中受到外物冲击, 由于自身脆性较大, 涂层表面会生成大尺寸的剥落或贯穿性裂纹(图 1-7)。在高温氧化环境下, 生成的大尺寸缺陷会成为氧化性气体接触 C/C 复合材料基底的通道, 进而加速基底材料的氧化失效, 造成灾难性的后果。