

碳/碳复合材料表面等离子喷涂高温抗氧化涂层研究进展

李筱暄, 付前刚, 胡逗

(西北工业大学 陕西省纤维增强轻质复合材料重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要:氧化敏感性是限制碳/碳(C/C)复合材料作为超高温结构材料应用于航空航天领域的关键瓶颈。表面涂层技术是目前在高温含氧环境下有望实现C/C复合材料长时稳定服役的最有效手段。其中,广泛应用于制备航空发动机热防护涂层的等离子喷涂技术备受关注。从C/C复合材料表面等离子喷涂高温抗氧化涂层体系出发,综述了硼化物、硅化物和氧化物基抗氧化涂层的国内外研究进展,基于不同喷涂工艺、成分/结构设计和测试环境下的防护性能进行了对比总结,并对后续该方向研究提出了展望。

关键词:碳/碳复合材料;等离子喷涂;抗氧化;耐高温;陶瓷涂层

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-2758(2022)03-0465-11

随着我国航空航天技术的进步,先进航天飞行器、新一代航空发动机等,对热端部件材料的轻量化、耐高温提出了更高要求。碳/碳(C/C)复合材料因其具有低密度、低热膨胀系数(CTE)、高热导率和力学强度随温度升高不降反升等优异特性,被视为惰性气氛下理想的高温结构材料之一^[1]。然而,在高温含氧环境下C/C复合材料的力学性能会因氧化损伤出现迅速下降,其氧化速率随着温度的上升而迅速升高^[2-3]。因此,抗氧化C/C复合材料研究愈发受到重视。其中,抗氧化涂层技术作为实现C/C复合材料高温长时防护的主要手段,其基本原理是利用涂层自身或氧化形成的低氧渗透率膜($<3 \times 10^{-10} \text{ g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$)隔绝碳材料与外部氧气的接触,从而保护C/C基体不因高温氧化而失效^[4]。

从抗氧化涂层的制备工艺来看,近年来C/C复合材料表面抗氧化涂层技术主要发展了包埋熔渗技术^[5]、化学气相沉积技术^[6]、料浆浸渍-气相渗硅技术^[7]、料浆涂刷技术^[8]、等离子喷涂技术^[9]等。与其他制备工艺相比,等离子喷涂技术因具有喷涂材料范围广、工件尺寸限制小、沉积效率高、涂层成分

及厚度可控等优点而受到广泛关注。等离子喷涂法制备陶瓷涂层的基本原理是以等离子体作为热源,将粉末原料加热至熔融或半熔融状态,再借助喷枪轰击至基材表面逐渐沉积形成涂层。根据设备工作环境的不同,等离子喷涂技术又可以分为大气等离子喷涂(APS)技术、超音速大气等离子喷涂(SAPS)技术、低压等离子喷涂(LPPS)技术和真空等离子喷涂(VPS)技术等。

在真实服役考核环境下,航空发动机燃烧室内产生的燃气也会带有部分熔盐杂质和水蒸气^[10]。但从C/C复合材料表面抗氧化涂层的实验测试条件来看,当前的研究主要集中在干氧环境下,水氧和熔盐相对较少,其中干氧是使涂层接触高温静态空气,水氧是使涂层同时接触静态空气和流动水蒸气,熔盐腐蚀是使涂层同时接触高温静态空气和熔盐(Na_2SO_4)等。

从等离子喷涂技术制备的涂层结构上看,喷涂涂层具有典型的层状堆叠特征^[11]。一方面,由于基体与喷枪相对移动速度快,等离子喷涂涂层的形成并不会对基体形状和性能造成影响;另一方面,受等

收稿日期:2021-09-03

基金项目:国家自然科学基金(51821091,52002321,52125203)资助

作者简介:李筱暄(2000—),女,西北工业大学硕士研究生,主要从事超高温陶瓷及其复合材料研究。

通信作者:付前刚(1979—),西北工业大学教授、博士,主要从事抗氧化碳/碳复合材料研究。e-mail:fuqiangang@nwpu.edu.cn

离子焰流和快速冷却过程影响,喷涂涂层形成时,熔融、半熔融和未熔融颗粒撞击低温基体将产生淬火应力,并产生复杂的孔隙结构。这些径向尺寸显著变化和角度随机分布的复杂孔隙结构将极大地影响氧气及其他腐蚀介质的渗透过程。其中喷涂涂层内分布的连通孔将成为抗氧化涂层中氧气及其他腐蚀介质的快速扩散通道。

本文从 C/C 复合材料表面等离子喷涂高温抗氧化涂层出发,基于不同喷涂工艺、成分/结构设计和测试环境下的防护性能对比,综述了硼化物、硅化物和氧化物基 3 类等离子喷涂抗氧化涂层的国内外研究进展,并对其防护性能进行对比,最后针对该研究方向提出了展望。

1 硼化物基涂层

超高温硼化物陶瓷 (HfB_2 , ZrB_2 等) 具有高比强、耐热冲击、耐腐蚀和抗高温蠕变等特点,常被选作高温热防护结构材料^[12]。单一硼化物陶瓷氧化后会形成低熔点 B_2O_3 玻璃相和多孔氧化物骨架 (HfO_2 , ZrO_2 等),由于在 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上 B_2O_3 玻璃相的快速蒸发,单一硼化物陶瓷在中高温段内氧化防护效果并不理想。为弥补这一不足,以 SiC 和 MoSi_2 为主的硅基陶瓷常作为第二相引入硼化物陶瓷涂层中,通过形成 Hf-Si-O 或 Zr-Si-O 复相玻璃膜来发挥阻氧效果。

由于抗氧化涂层的阻氧需求,等离子喷涂涂层的本征孔隙率往往与其表面氧化膜的稳定性和阻氧性能密切相关。Li 等^[13]对 VPS 技术制备的 ZrB_2 -体积分数 20% SiC 涂层在 $1\ 500\text{ }^\circ\text{C}$ 空气氧化前后的涂层结构演变展开分析。 ZrB_2 -体积分数 20% SiC 喷涂涂层由熔融和半熔融颗粒组成,孔隙率约为 15%~20%;氧化 1 h 后,涂层内部出现以 SiO_2 为主的玻璃状物质;氧化 3 h 后,涂层在表面形成较薄玻璃层和针状颗粒。EDS 分析结果表明,针状颗粒由 ZrO_2 组成,而玻璃层区域主要由 SiO_2 组成。富 SiO_2 玻璃层的形成表明随着氧化时间的延长,涂层氧化加剧;而氧化 6 h 后,涂层表面玻璃层消失且内部形成柱状 ZrO_2 晶粒。其中富 SiO_2 玻璃层的消失是 ZrB_2 - SiC 涂层抗氧化性能开始降低的主要原因。

Feng 等^[14]对等离子喷涂技术制备的 ZrB_2 -体积分数 30% SiC 涂层和 ZrB_2 -体积分数 30% SiC 陶瓷在 $400\sim 1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中的氧化行为展开研究,结果发

现:喷涂 ZrB_2 - SiC 涂层(致密度约为 70%) 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上出现严重氧化,在 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现裂纹和剥落;而致密度为 95% 的 ZrB_2 - SiC 陶瓷在 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上仍能形成稳定的阻氧防护膜。由此说明,提升等离子喷涂涂层的致密性,可以有效提升涂层的防护性能。

在硼化物涂层材料中引入低熔点相,是提升等离子喷涂涂层致密性的有效手段之一。Wang 等^[15]对 LLPS 技术制备的 ZrB_2 - SiC 和 ZrB_2 - SiC - TaSi_2 涂层的微观结构展开研究,发现:在相同喷涂参数条件下,相比于 ZrB_2 - SiC 涂层(孔隙率为 16.7%,孔径大小为 $2\sim 6\ \mu\text{m}$), ZrB_2 - SiC - TaSi_2 涂层的孔隙率仅为 9.6%且孔径在 $0\sim 2\ \mu\text{m}$ 之间。这主要是因为 TaSi_2 具有较低的熔点 (ZrB_2 : $3\ 245\text{ }^\circ\text{C}$; SiC : $2\ 700\text{ }^\circ\text{C}$; TaSi_2 : $2\ 200\text{ }^\circ\text{C}$) 和比热容 (ZrB_2 : $0.43\ \text{J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$; SiC : $0.58\ \text{J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$; TaSi_2 : $0.33\ \text{J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$),在喷射流场中容易被热熔化,有助于填充涂层孔隙。

硅基陶瓷的掺杂含量和掺杂类型对硼化物陶瓷涂层的抗氧化性能也有显著影响。Wang 等^[16]采用 VPS 技术分别在 C/C 复合材料表面制备出 ZrB_2 -体积分数 20% MoSi_2 和 ZrB_2 -体积分数 20% TaSi_2 涂层,并在 $1\ 500\text{ }^\circ\text{C}$ 空气氧化条件下对其抗氧化性能展开对比研究。研究发现:氧化 10 h 后, ZrB_2 - TaSi_2 涂层的氧化增重趋势放缓,增重率由 6 h 的 14.0% 降至 10 h 的 11.5%;而 ZrB_2 - MoSi_2 涂层的氧化增重曲线始终保持稳定趋势,表现出更好的氧化防护效果。分析其原因为:在氧化过程中, ZrB_2 - TaSi_2 涂层中的 Ta、Zr 元素会以条状 $\text{TaZr}_{2.75}\text{O}_8$ 相在 SiO_2 玻璃膜中发生共析,进而破坏 SiO_2 玻璃膜的连续性; ZrB_2 - MoSi_2 涂层中 Mo 元素则会以气态 MoO_3 形式逸出或形成 MoB 相固定硼元素,维持 SiO_2 玻璃膜的稳定性。

王国庆^[17]采用 SAPS 技术在含有 SiC 内涂层的 C/C 复合材料表面制备出不同 SiC 掺杂含量的 HfB_2 - SiC 涂层,其中 HfB_2 -质量分数 50% SiC 涂层表现出最佳的抗氧化性能。经 35 次 $1\ 500\text{ }^\circ\text{C}$ 至室温循环热震后,试样增重率达到 1.12%,经 $1\ 500\text{ }^\circ\text{C}$ 空气氧化 656 h 后,试样失重率仅为 0.48%。这一优异的抗氧化性能主要在于其表面形成的一层由 SiO_2 、 HfO_2 和 HfSiO_4 相组成的复相 Hf-Si-O 玻璃膜。

但是,硼化物陶瓷涂层的高熔点氧化产物 ZrO_2 、 HfO_2 并不利于涂层结构致密化,且该类氧化物发生 $m\rightarrow t$ 相变在热循环过程中易引起涂层内裂

纹萌生。为此,部分学者对三元复相涂层展开研究,以期进一步提高涂层致密性和氧化膜的高温稳定性。

Li等^[13]对VPS技术制备的WB改性ZrB₂-体积分数20%SiC涂层在1500℃空气中的抗氧化性能展开对比研究。其中ZrB₂-体积分数20%SiC-摩尔分数10%WB涂层表现出最佳的抗氧化性能,经6h氧化后,增重率达到18.9%,而ZrB₂-SiC涂层经过1h氧化后,增重率超过20%。分析其原因为:在1500℃下,WB氧化形成的WO₃可以减少硼硅玻璃的蒸发,并借助与ZrO₂形成共晶相促使表面ZrO₂氧化层致密化。

Ma等^[18]基于APS涂层制备技术研究了不同含量Y₂O₃对ZrB₂-质量分数25%SiC涂层在1450℃空气中抗氧化性能的影响。氧化10h后,相较于ZrB₂-质量分数25%SiC涂层(失重率为16.8%),ZrB₂-质量分数25%SiC-质量分数10%Y₂O₃涂层表现出最佳的氧化防护性能,失重率达到5.8%。

Pan等^[19]讨论了Yb₂O₃含量对VPS技术制备的ZrB₂-体积分数20%MoSi₂涂层在1500℃空气中的抗氧化性能的影响。氧化6h后,ZrB₂-MoSi₂涂层表面形成的氧化层疏松多孔,而ZrB₂-体积分数20%MoSi₂-摩尔分数5%Yb₂O₃涂层表面形成的氧化层连续致密。一方面,Yb₂O₃有助于增加硼硅玻璃黏度从而降低其氧扩散系数;另一方面,Yb₂O₃可以通过形成锆酸盐来抑制ZrO₂相变,进而保持氧化层结构的致密。

2 硅化物基涂层

2.1 MoSi₂基涂层

二硅化钼(MoSi₂)因其具有熔点高(2030℃)、热稳定性好、能够在1200~1800℃有氧环境中长时有效服役等优异特性,常被选作高温抗氧化涂层的主要组元^[20]。MoSi₂自身优异的抗氧化能力来源于MoSi₂表面在高温时形成的具有低氧透特性的致密SiO₂玻璃膜,这层氧化硅保护膜阻碍了氧对内部MoSi₂的进一步氧化^[21]。

目前等离子喷涂MoSi₂基抗氧化的涂层研究主要集中在以下三方面:MoSi₂涂层、MoSi₂基涂层的成分设计和MoSi₂基涂层的结构设计。

1) MoSi₂涂层

MoSi₂属于金属间化合物,Mo原子间以金属键结合,Si原子间以共价键结合,Mo-Si之间以化学键结合。MoSi₂存在2种晶体结构,温度小于1900℃时为C11b结构,大于1900℃时为C40结构。由于等离子射流的超高温,MoSi₂涂层在制备过程中往往会发生一系列化学变化,尤其是在大气环境中。孙佳等^[22]研究发现:随着MoSi₂涂层的沉积,在射流中MoSi₂颗粒发生熔化、分解、汽化、析晶和氧化等反应。喷涂涂层呈现出典型的层状堆叠特征。MoSi₂涂层具有多相组分特征,由多晶相和非晶相共同形成且局部区域内有纳米Mo颗粒析出。胡逗等^[23]研究发现大气等离子喷涂过程中O₂会加速MoSi₂颗粒中Si元素的损耗。由MoSi₂分解或氧化形成的Si或SiO₂由于熔点相对较低(<2000℃),极易在等离子射流中蒸发,从而在MoSi₂涂层内形成富Mo相。

吴恒等^[24]采用SAPS技术对MoSi₂涂层的制备工艺参数展开研究。SAPS-MoSi₂涂层在1500℃空气条件下可以保护含SiC内涂层的C/C复合材料长达400h,失重率仅为1.1%,并在11次1500℃至室温循环热震后仍保持致密。孙佳等^[25]发现SAPS-MoSi₂涂层在1200℃空气氧化下的有效防护时间在100h以上。

为进一步分析MoSi₂涂层在大气等离子喷涂过程中所受空气阻力和氧化的影响,Fei等^[26]对比研究了APS-MoSi₂涂层和VPS-MoSi₂涂层对C/C复合材料的氧化防护效果。在1500℃氧化50h后,VPS-MoSi₂涂层和APS-MoSi₂涂层的增重率分别为1.46和1.68mg·cm⁻²。相较于APS-MoSi₂涂层,VPS-MoSi₂涂层的氧化层更薄且微裂纹更少,表明VPS-MoSi₂涂层具有更好的抗氧化性能。

2) MoSi₂基涂层的成分设计

尽管致密MoSi₂陶瓷在中高温区间内氧化防护性能优越,但作为防护涂层时,受等离子喷涂涂层非致密结构及其与C/C复合材料之间热膨胀系数不匹配(MoSi₂,7.8×10⁻⁶/℃;C/C,1.0×10⁻⁶/℃)的影响,MoSi₂涂层在高低温交替环境下极易萌生裂纹。又考虑到等离子喷涂过程中的Si元素损失会使高温下缺陷自愈性能下降,研究人员开始从提高涂层力学性能和自愈性能两方面着手,对MoSi₂涂层进行成分设计。从提升MoSi₂涂层的力学性能上看,目前常用解决办法为固溶合金化和第二相增韧。

固溶合金化的基本原理是利用 A 元素代替溶剂点阵中的 B 元素,在保留溶剂点阵晶体结构的同时改变其力学性质。对于 MoSi_2 而言,固溶合金化主要是借助 Nb 、 Cr 、 RE 等元素代替 Mo 原子和借助 Al 、 B 等元素来代替 Si 原子,第二相增韧则是借助第二相颗粒或纤维在涂层内形成的残余应力场和均匀的微裂纹来提升涂层力学性能。

基于固溶合金化的设计理念,Pan 等^[27]采用第一性原理从头计算法研究了 Al 、 Cr 2 类元素对 MoSi_2 抗氧化性能的影响。研究发现:合金元素能显著增强 Si 和 O 之间的局部杂化,进而有助于提升 MoSi_2 的抗氧化性能。谢薇等^[28]通过第一性原理计算和稀土元素掺杂 SiO_2 玻璃在 $1\ 700^\circ\text{C}$ 下的挥发实验研究发现:稀土元素有助于提升 SiO_2 玻璃的稳定性。随着掺杂阳离子半径的减小,掺杂 SiO_2 玻璃在 $1\ 700^\circ\text{C}$ 下的稳定性逐渐增高。

王昌聪等^[29]基于 SAPS 技术对 LaB_6 - MoSi_2 涂层在 $1\ 500^\circ\text{C}$ 下的氧化行为展开研究。研究发现: La 元素有助于喷涂 MoSi_2 涂层在长时氧化过程中的再结晶晶粒细化。但稀土元素会随着氧化时间的延长而逐渐耗尽,从而导致 SiO_2 玻璃膜稳定性下降。

基于 LaB_6 - MoSi_2 涂层,王昌聪等^[30-33]通过继续引入 ZrB_2 、 TiB_2 、 SiC 和 YSZ 等第三相组元来促进形成连续致密的玻璃氧化膜,协同提升其 $1\ 500^\circ\text{C}$ 下的抗氧化性能至 $100\ \text{h}$ 以上。

为进一步提升 MoSi_2 涂层在 $1\ 700^\circ\text{C}$ 空气氧化条件下的防护效果,王昌聪等^[34-35]继续研究了阳离子半径更小的 Y_2O_3 和 Yb_2O_3 对 MoSi_2 涂层抗氧化性能的影响。研究发现: MoSi_2 - Y_2O_3 涂层和 MoSi_2 - Yb_2O_3 涂层均表现出线性氧化行为。氧化 $12\ \text{h}$ 后,相较于 MoSi_2 涂层 ($114.4\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)、 MoSi_2 -质量分数 $20\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 涂层和 MoSi_2 -质量分数 $10\%\text{Yb}_2\text{O}_3$ 涂层的失重率分别降低至 13.7 和 $12.4\ \text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。这一抗氧化性能提升主要与 Y 和 Yb 元素对 Si-O 键的强化有关。

基于第二相增韧的设计理念,王璐等^[36]对比研究了引入质量分数 $1\%\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒 ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{p}$) 和质量分数 $1\%\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶须 ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{w}$) 对 SAPS- MoSi_2 涂层抗氧化性能的影响。在 $1\ 450^\circ\text{C}$ 空气条件下氧化 $76\ \text{h}$ 后发现:由于晶须具有比颗粒更大的比表面积和更好的增韧效果 ($3.56\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), MoSi_2 - $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{w}$ 涂层 (失重率为 0.17%) 表现出比 MoSi_2 - $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{p}$ 涂层 (失重率为 0.70%) 更为优异的抗氧化性能。

王昌聪等^[37]在 SAPS 技术制备的 LaB_6 - MoSi_2 - SiC 涂层中引入了 SiC_{nw} ,由于呈交错网络结构状的 SiC_{nw} 对涂层的良好增韧效果,改性后的涂层在 $1\ 500^\circ\text{C}$ 空气条件下为 C/C 复合材料提供了超 $200\ \text{h}$ 的氧化防护,涂层试样失重率仅为 $(1.1\pm 0.2)\%$ 。

另一方面,从提升喷涂 MoSi_2 涂层的自愈合性能上看,目前较多研究集中在 B 、 Si 、 Al 这类可以促进形成低熔点相的组元改性上。王璐等^[38-40]基于 SAPS 涂层制备技术向 MoSi_2 内分别引入了质量分数 $15\%\text{SiB}_6$ 、体积分数 $20\%\text{ZrB}_2$ 和质量分数 $40\%\text{ZrSi}_2$ 来提升其在 $900\sim 1\ 500^\circ\text{C}$ 温区内抗氧化性能。研究发现: SiB_6 将 MoSi_2 涂层在 900°C 和 $1\ 200^\circ\text{C}$ 下的防护时间从 $10\ \text{h}$ 和 $30\ \text{h}$ 分别延长至 $84\ \text{h}$ 和 $120\ \text{h}$ 以上, ZrB_2 将 MoSi_2 涂层在 $1\ 200^\circ\text{C}$ 的防护时间延长至 $78\ \text{h}$ 以上, ZrSi_2 将 MoSi_2 涂层在 $1\ 500^\circ\text{C}$ 的防护时间由 $22\ \text{h}$ 延长至 $42\ \text{h}$ 以上。

刘飞等^[41]采用 SAPS 技术在含 SiC 内涂层的 C/C 复合材料表面制备出 MoSi_2 -质量分数 $30\%\text{SiC}$ 和 MoSi_2 -质量分数 $30\%\text{Si}$ 涂层,并对其在 $1\ 500^\circ\text{C}$ 空气氧化条件下的防护性能展开测试。研究发现: MoSi_2 - SiC 涂层经 $127\ \text{h}$ 氧化后的失重率为 0.98% ,而 MoSi_2 - Si 涂层经 $178\ \text{h}$ 氧化后的失重率为 0.58% 。这一性能差异的主要原因是具有低熔点和低热膨胀系数的 Si 相有助于填充涂层孔隙和缓解热应力。

张光朋等^[42]讨论了 mullite 掺杂含量 (质量分数 $0\sim 30\%$) 对 SAPS- MoSi_2 涂层在 $1\ 500^\circ\text{C}$ 下抗氧化性能的影响。研究表明:适量的 mullite 的引入可以促进 MoSi_2 涂层在氧化过程中的烧结致密,过量 mullite 的引入则会加速涂层结构的破坏。胡逗等^[23]基于多尺度模拟方法和实验验证对 mullite 改性 MoSi_2 涂层在 $1\ 500^\circ\text{C}$ 空气对 C/C 复合材料的氧化防护机理展开深入研究。经过 $80\ \text{h}$ 氧化后,相较于 SAPS- MoSi_2 涂层 (失重率为 2.1%), MoSi_2 -体积分数 $25\%\text{mullite}$ 涂层仍呈增重趋势,增重率为 2.60% 。黏度计算结果表明, Al 元素有助于 SiO_2 玻璃高温黏度的降低,从而提升了涂层的自愈合性能。第一性原理和分子动力学模拟计算结果表明: MoSi_2 -体积分数 $25\%\text{mullite}$ 涂层自愈合性能提升的主要原因: Al 原子促进了非晶 SiO_2 结构中 Si-O 环断裂,在 $1\ 500^\circ\text{C}$ 下形成了比 Si-O 玻璃 ($10^8\ \text{Pa}\cdot\text{s}$) 黏度更低的 Al-Si-O 玻璃 ($10^4\ \text{Pa}\cdot\text{s}$)。基于 MoSi_2 -mullite 防护体系,张光朋等^[43]继续发展了 WSi_2 -mullite 共改性 MoSi_2 涂层,通过发挥 WSi_2 的晶粒细

化和 mullite 自愈合提升协同改性效果,将 SAPS-MoSi₂ 涂层在 1 500℃ 下的氧化防护性能延长至 500 h。

3) MoSi₂ 基涂层的多层结构设计

从力学性能上看,多层结构陶瓷具有对原始裂纹敏感性低的优异特性,其基本增韧原理为脆性陶瓷材料中引入多层界面从而使陶瓷材料的脆性断裂转变为二次断裂或多次断裂。对于抗氧化涂层而言,在热循环使用过程中,涂层极易因与 C/C 复合材料之间的热膨胀系数差异而萌生贯穿性裂纹,进而影响其氧化防护寿命。因此,抗氧化涂层的多层结构设计也得到了广泛关注。

王璐^[44]基于 B、Si 改性 MoSi₂ 涂层设计理念,进一步利用 SAPS 技术制备出自愈合多层 SiB₆-SiC-ZrB₂-MoSi₂ 涂层(由内至外的组分:质量分数 30% ZrB₂-SiC、质量分数 15% SiB₆-MoSi₂、质量分数 30% ZrB₂-MoSi₂、质量分数 30% ZrSi₂-MoSi₂ 和 MoSi₂) ,同时实现了 900~1 500℃ 空气氧化条件下的宽温域防护效果。这一自愈合多层 B-Si-Zr-Mo 涂层将 MoSi₂ 涂层在 900, 1 200, 1 500℃ 的氧化防护时间由 10, 30, 22 h 提高至 107, 125, 130 h 以上,氧化后保持增重且增重率分别达到 0.4%, 1.7%, 1.1%。这一氧化防护性能的提高可归因于 3 个方面:①多层结构对裂纹扩展的抑制;②低温下由 SiB₆ 快速生成的流动性良好的 B₂O₃ 对裂纹的愈合;③高温下由 ZrSi₂ 快速形成的 ZrSiO₄ 颗粒对 SiO₂ 保护层的钉扎。

胡逗等^[45]基于椭圆裂纹尖端的应力场讨论了 MoSi₂ 涂层在 1 500℃ 至室温的 2 类循环氧化测试条件下裂纹发展行为,即长时循环氧化(保温 12 h)和短时循环氧化(保温 5 min)。实验和模拟计算结果表明:微孔和弱界面有助于初始垂直裂纹的水平偏转,从而起到抑制贯穿性裂纹发展的效果。基于 MoSi₂-mullite 体系^[46],采用 SAPS 技术设计了多层 MoSi₂/mullite 涂层,通过综合发挥 mullite 界面的自愈合提升和裂纹偏转效果,多层 MoSi₂/mullite 涂层成功为 C/C 复合材料提供 226 h 的氧化防护,失重率不足 1.5%。

胡逗等^[47]进一步设计多层 MoSi₂/Cr 涂层,并在颗粒冲击环境下研究了 MoSi₂ 涂层的冲蚀防护效果,如图 1 所示。研究表明:单层 MoSi₂ 涂层在冲击点附近的整个厚度范围内均出现应力集中,而多层 MoSi₂/Cr 涂层则在 Cr 界面层处出现应力突变,表明贯穿性裂纹的形成得到有效抑制。经过多层结构的

应力衰减后,多层 MoSi₂/Cr 涂层中最内层 MoSi₂ 层的冲击应力值相对于单层 MoSi₂ 涂层降低 30%。

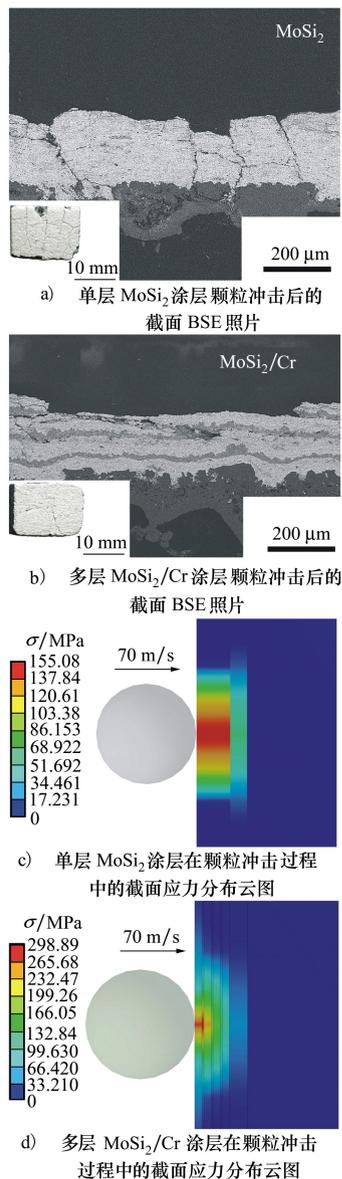


图 1 单层 MoSi₂ 涂层和多层 MoSi₂/Cr 涂层在颗粒冲击环境下的实验和模拟结果

2.2 其他硅化物基涂层

作为高温结构材料使用时,MoSi₂ 陶瓷的最大问题是室温脆性大和低温粉化氧化(针状 MoO₃ 的形成)。一旦涂层在低温下发生粉化氧化,涂层将呈现出多孔结构并失去保护性^[48]。尽管其他二元硅化物的自身抗氧化能力相对较差(如 ZrSi₂、CrSi₂ 等),但通过添加合金元素,其抗氧化能力也可以得到显著提升。

刘飞等^[49]研究了不同 SAPS 喷涂功率对 SiC-C/C 复合材料表面制备 $ZrSi_2$ 涂层的影响。研究发现:当喷涂功率为 40 kW 时, $ZrSi_2$ 涂层表面仅能观察到少量微裂纹和气孔, $ZrSi_2$ 喷涂涂层和 SiC 内涂层之间的界面结合强度达到 11 N。由于自身熔点低(1 420℃), $ZrSi_2$ 在 1 500℃ 以上的氧化过程中能渗透进入 SiC 内涂层,起到封填孔隙和微裂纹的效果;另一方面, $ZrSi_2$ 涂层在氧化过程中形成的多孔 ZrO_2 骨架可以与 SiO_2 反应生成 $ZrSiO_4$,从而提升 SiO_2 玻璃膜稳定性。尽管如此, $ZrSi_2$ 涂层在热循环过程中 ZrO_2 的 m→t 相变仍会极大地增加涂层内裂纹萌生趋势,从而降低其氧化防护效果(<100 h)。为抑制 ZrO_2 的相变过程,刘飞等^[50]进一步向 SAPS- $ZrSi_2$ 涂层内引入质量分数 10% 的 Y_2O_3 。经过在 1 500℃ 空气中氧化 301 h 后, $ZrSi_2$ - Y_2O_3 涂层的失重率仅为 0.13%,并经历 18 次 1 500℃ 到室温的热循环仍保持涂层完好。 $ZrSi_2$ - Y_2O_3 涂层抗氧化性能显著提升可归因为 Y_2O_3 对 ZrO_2 相变的抑制作用和对 SiO_2 玻璃膜稳定性的提升。基于 $ZrSi_2$ - Y_2O_3 涂层防护体系,刘飞等^[51]进一步讨论了不同 $CrSi_2$ 相含量(质量分数 10%~40%)对涂层防护性能的影响。研究发现:随着 $CrSi_2$ 相含量增加,涂层的氧化增重趋势基本随之增加且均表现出较好的氧化防护效果(~300 h),这表明 $ZrSi_2$ 与 $CrSi_2$ 具有类似的氧化防护能力。

3 氧化物涂层

与硅化物涂层相比,氧化物涂层无法直接作为耗氧层来隔绝碳材料与氧的反应,且由于在高温下与碳材料存在界面稳定性问题,单一氧化物涂层并无法直接应用于 C/C 复合材料表面提供氧化防护。但一般由于低热膨胀系数的 SiC 作为内涂层来缓解等离子喷涂涂层与 C/C 基体之间的热失配是必要的,氧化物涂层因其良好的耐高温、抗腐蚀能力也在高温抗氧化涂层防护领域得到了广泛关注。氧化物涂层的基本阻氧机理为:氧化物涂层作为耐腐蚀阻氧外层而 SiC 等作为耗氧中间层来避免 C/C 复合材料的氧化。目前等离子喷涂氧化物涂层的研究体系主要包括莫来石(mullite)、稀土硅酸盐(RE_2SiO_5 / $RE_5Si_2O_7$)和其他氧化物等。

在空气氧化测试条件下,氧化物涂层的阻氧效果与自身氧渗透率密切相关^[52]。郭领军等^[53]采用

SAPS 技术在 C/C-SiC 基体表面制备了 $Yb_2Si_2O_7$ 涂层,在 1 500℃ 空气中氧化 500 h 后, $Yb_2Si_2O_7$ 涂层失重率为 0.2%。顾生越等^[54]采用 SAPS 技术在 SiC-C/C 基体表面制备了 $Y_2Hf_2O_7$ 涂层。相比于 SiC-C/C 基体(20 次,失重率 2.5%), $Y_2Hf_2O_7$ 涂层经过 1 700℃ 到室温的 40 次 90 s 热震氧化后失重率仅为 2.1%,热循环防护次数提升 1 倍。Ma 等^[55]采用 SAPS 技术在 SiC-C/C 基体表面制备了莫来石涂层,在 1 500℃ 干氧条件下氧化 98.5 h 后,涂层的失重率为 2.6%。

此外,氧化物涂层的致密度及其与 C/C 基体的热膨胀失配程度也会极大地影响其防护性能。周磊等^[56]采用热浸渍 YAS 玻璃法对 SAPS 莫来石涂层表面进行封孔处理,并在喷涂涂层界面引入莫来石晶须增强结合,在 1 500℃ 空气氧化条件下,将莫来石涂层的防护时间由 105 h 提升至 185 h 以上。黄剑锋等^[57]采用 SAPS 技术在 SiC-C/C 基体表面分别制备了 Y_2SiO_5 、 $1.5SiO_2$ - Y_2O_3 、梯度 $1.5SiO_2$ - Y_2O_3 / Y_2SiO_5 和梯度 $Y_2Si_2O_7$ /1.5 SiO_2 · Y_2O_3 / Y_2SiO_5 涂层,并在 1 500℃ 空气中进行氧化测试。 Y_2SiO_5 涂层在氧化 117 h 后的失重率为 2.40%, $1.5SiO_2$ - Y_2O_3 涂层在氧化 117 h 后的失重率为 1.98%,梯度 1.5 SiO_2 - Y_2O_3 / Y_2SiO_5 涂层在氧化 164 h 后的失重率为 2.00%,梯度 $Y_2Si_2O_7$ /1.5 SiO_2 · Y_2O_3 / Y_2SiO_5 涂层在氧化 164 h 后的失重率为 1.65%。分析发现:随着梯度层数的增加,氧化物涂层与基体之间热失配程度下降,氧气向内扩散速率减缓,涂层的抗氧化性能提高。

氧化物涂层作为阻氧屏障,其涂层结构与阻氧效果也密切相关。Madhura 等^[58]采用 APS 技术分别在高密度石墨基体和包埋有 SiC-ZrB₂ 中间层的高密度石墨基体上制备了 Y_2O_3 涂层。由于熔融及半熔融颗粒在低温基体表面的非平衡快速凝固,喷涂涂层结构并非完全致密。 Y_2O_3 涂层内分布有孔隙、裂纹和片层边界等常见喷涂涂层缺陷。经二值化处理, Y_2O_3 涂层中孔隙等缺陷清晰可见,涂层孔隙率计算为 15%~17%。这些孔隙将为氧气向内扩散、损伤碳基体提供快速扩散通道。在 1 450 和 1 550℃ 的热震测试中, Y_2O_3 /SiC-ZrB₂ 涂层的抗热震循环次数与 Y_2O_3 涂层相比(10 次)增加了 3 倍,这表明耗氧中间层对与氧化物涂层抗氧性能具有重要作用。

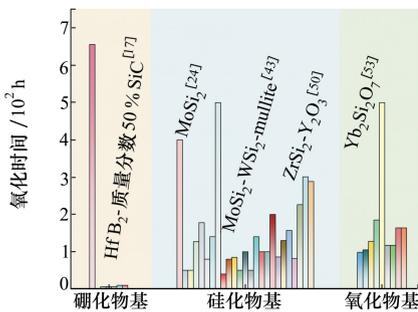


图2 1 500℃空气氧化测试条件下硼化物基、硅化物基和氧化物基3类等离子喷涂涂层的氧化防护时间对比

图2为目前已公开报道的在1 500℃空气氧化条件下硼化物基、硅化物基和氧化物基3类等离子喷涂涂层的氧化防护时间对比。可以看出,目前以MoSi₂为代表的硅化物基抗氧化涂层的研究报道相对较多,其最佳氧化防护时间在300~500 h;以HfB₂为代表的硼化物基抗氧化涂层的研究报道相对较少,但HfB₂-质量分数50%SiC这一抗氧化涂层体系的氧化防护时间超过了600 h;以莫来石、稀土硅酸盐为代表的氧化物基涂层的研究报道也相对不足,目前最佳防护体系为Yb₂Si₂O₇涂层,其防护时间达到了500 h。

值得注意的是,目前C/C复合材料表面等离子喷涂涂层关于水氧化环境和熔盐腐蚀环境的表征分析仍较为欠缺。因此,本节选取部分非C/C基体的等离子喷涂涂层在2类氧化环境下的防护行为展开讨论,拟推动相关后续研究。在高温水氧条件下,SiO₂玻璃极易与水蒸气反应形成Si(OH)₄从而失去连续致密结构,造成阻氧能力迅速下降。稀土硅酸盐陶瓷因其具有良好的抗水蒸气腐蚀性能和较低的热膨胀系数,吸引了广泛研究。Wang等^[59]采用APS技术制备了YbSi_x($x=0.5, 1.0$ 和 1.5)涂层,涂层成分由Yb₂O₃、Yb₂SiO₅和Yb₂Si₂O₇相组成,YbSi_{0.5}涂层中主相为Yb₂O₃,副相为Yb₂SiO₅;YbSi_{1.0}涂层中主相为Yb₂SiO₅,副相为Yb₂O₃;YbSi_{1.5}涂层中主相为Yb₂SiO₅,副相为Yb₂Si₂O₇。在1 400℃下进行100~300 h的水氧腐蚀测试,腐蚀后涂层中的Yb₂O₃和Yb₂Si₂O₇相氧化生成Yb₂SiO₅,表明在富水蒸汽环境下Yb₂SiO₅比Yb₂O₃和Yb₂Si₂O₇具有更好的相稳定性。YbSi_{1.5}涂层经过300 h的腐蚀,发生了严重的腐蚀,呈现出多孔结构。YbSi_{0.5}在300 h腐蚀后涂层相对致密,腐蚀层厚度相对YbSi_{1.5}涂层

较薄。YbSi_{1.0}涂层具有较好的耐水氧腐蚀性能。以上分析表明等离子喷涂涂层的相组成对于稀土硅酸盐的水氧腐蚀性能有较大影响。

而在熔盐腐蚀条件下,对于并非完全致密的等离子喷涂涂层而言,以Na₂SO₄、CMAS为代表的高温熔盐会快速渗入氧化物结构。因此,实现熔盐腐蚀防护的关键在于形成高熔点稳定的惰性化合物。

孙乐等^[60]对SAPS-MoSi₂涂层在1 000℃空气氧化行为和1 000℃Na₂SO₄熔盐腐蚀行为展开对比研究。相较于空气氧化(1.59 mg·cm⁻²),熔盐腐蚀2 h后,SAPS-MoSi₂涂层的失重率提高了57%。为提升MoSi₂涂层的抗熔盐腐蚀能力,孙乐等^[61]对MoSi₂涂层在1 500℃下进行10 h预氧化处理,以在表面形成连续的SiO₂层。1 000℃下的Na₂SO₄熔盐腐蚀测试表明:预氧化MoSi₂涂层在腐蚀2 h后无明显变化,但随着时间的延长,SiO₂逐渐溶解形成液态Na₂Si₂O₅;腐蚀4 h后涂层表面产生了腐蚀凹坑,粗糙度增加,直至腐蚀8 h后,MoSi₂涂层完全暴露在Na₂SO₄熔盐中并发生强烈化学反应,形成巨大凹坑而失效。然而在采用质量分数10%Ta₂O₅对MoSi₂块状陶瓷^[62]改性后,再次预氧化处理后发现陶瓷表面形成了SiO₂-Ta₂O₅复合氧化物层。经1 000℃Na₂SO₄熔盐腐蚀8 h后,陶瓷中无明显的孔洞且仅有较少Na₂MoO₄生成。这是由于SiO₂-Ta₂O₅复合氧化物层中的Ta₂O₅相会在腐蚀过程中优先与Na₂SO₄反应生成钽酸钠,在延缓SiO₂溶解的同时阻止了Na₂SO₄的进一步渗透,从而提高了涂层的抗熔盐腐蚀能力。

4 结 论

作为国际公认的解决C/C复合材料高温氧化难题的最有效途径,近二十年来表面高温抗氧化涂层技术迎来了快速发展,其中等离子喷涂涂层技术具有许多独特优势。尽管如此,等离子喷涂高温抗氧化涂层的研究尚有几点不足,有待进一步深入研究:

1) 等离子喷涂涂层的致密度不足

抗氧化涂层的高温阻氧关键在于涂层结构的稳定性和致密度。等离子喷涂涂层的沉积与高温高速的半熔或完全熔融颗粒的碰撞基体、塑性变形和冷却凝固密切相关。尽管更高的碰撞速度对熔融粒子

的铺展变形能力有益,但喷涂过程中的不完全填充以及遮挡效应将不可避免地使涂层内残留一定孔隙。相反地,一旦等离子射流温度过高,超过粉末沸点时,粉末汽化加剧反而会降低涂层的致密度及抗氧化能力。因此,探索合适的等离子喷涂工艺参数十分关键。此外,喷涂粉末的预烧结处理和等离子喷涂涂层的烧结致密化处理均有望提高等离子喷涂涂层的致密度。

2) 等离子喷涂涂层与基体结合力不足

等离子喷涂涂层与基体的结合方式大致可分为扩散/冶金结合和机械/物理结合两大类^[63]。为提高C/C复合材料与涂层界面结合性能,一般需在其表面制备SiC内涂层,但由于SiC陶瓷自身的高稳定性,C/C复合材料表面的等离子喷涂涂层与基体主要表现为机械/物理结合,结合力大小取决于喷涂颗粒对基材表面的抛锚作用和分子间作用力。一旦结合力不足,等离子喷涂涂层极易出现剥落或开

裂^[64]。提升界面结合力的关键在于内涂层的表面改性与结构调控。考虑到抗氧化涂层的高温长时服役特性,利用高温氧化过程中的界面原位反应或元素扩散将机械结合转变为化学结合有望有效改善界面结合。

3) 复杂考核环境下涂层成分与结构设计

在真实服役环境下,航空发动机结构材料将不可避免地受到水氧和熔盐的影响,且其构件形状往往并不规则。目前C/C复合材料表面等离子喷涂高温抗氧化涂层在静态空气氧化条件下的成分结构设计已有较多报道,但关于水氧和熔盐两类测试环境下的研究及相关涂层的成分和结构设计尚属空白。因此,充分考虑试样形状和测试环境对等离子喷涂高温抗氧化涂层的影响,结合材料基因组工程,优化设计涂层成分和结构,应当在未来引起更多重视。

参考文献:

- [1] MANOCHA L M. High performance carbon-carbon composites[J]. *Sadhana*, 2003, 28(1/2): 349-358
- [2] CROCKER P, MCENANEY B. Oxidation and fracture of a woven 2D carbon-carbon composite[J]. *Carbon*, 1991, 29(7): 881-885
- [3] HAN J C, HE X D, DU S Y. Oxidation and ablation of 3D carbon-carbon composite at up to 3 000°C[J]. *Carbon*, 1995, 33: 473-378
- [4] 黄剑锋, 张玉涛, 李贺军, 等. 国内碳/碳复合材料高温抗氧化涂层研究新进展[J]. *航空材料学报*, 2007, 27(2): 74-78
HUANG Jianfeng, ZHANG Yutao, LI Hejun, et al. New advancement of oxidation protective coatings for C/C composites[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2007, 27(2): 74-78 (in Chinese)
- [5] 付前刚. SiC晶须增韧硅化物及SiC/玻璃高温抗氧化涂层的研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2007
FU Qiangang. Study on the SiC whisker-toughened silicides and SiC/glass oxidation protective coatings[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2007 (in Chinese)
- [6] CHOY K L. Chemical vapour deposition of coatings[J]. *Progress in Materials Science*, 2003, 48(2): 57-170
- [7] 周清. 气相、液相渗硅原位反应制备纤维增强碳化硅基复合材料[D]. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 2008
ZHOU Qing. Preparation of fiber reinforced silicon carbide matrix composites by vapor or liquid silicon infiltration[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2008 (in Chinese)
- [8] ZHU X F, ZHANG Y L, ZHANG J, et al. A gradient composite coating to protect SiC-coated C/C composites against oxidation at mid and high temperature for long-life service[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(16): 123-131
- [9] SUN J, FU Q G, NIU G N, et al. Thermal shock resistance of thermal barrier coatings for nickel-based superalloy by supersonic plasma spraying[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(8): 9972-9979
- [10] 杨姗姗, 彭徽, 郭洪波. 热障涂层在CMAS环境下的失效与防护[J]. *航空材料学报*, 2018, 39(2): 43-51
YANG Shanshan, PENG Hui, GUO Hongbo. Failure and protection of thermal barrier coating under CMAS attack[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2018, 39(2): 43-51 (in Chinese)
- [11] DONG L, LIU M J, ZHANG X F, et al. Infiltration thermodynamics in wrinkle-pores of thermal sprayed coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 543: 148847
- [12] ZAPATA-SOLVAS E, JAYASEELAN D D, LIN H T, et al. Mechanical properties of ZrB₂ and HfB₂-based ultra-high tempera-

- ture ceramics fabricated by spark plasma sintering[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33(7): 1373-1386
- [13] LI C, NIU Y R, LIU T, et al. Effect of WB on oxidation behavior and microstructure evolution of ZrB₂-SiC coating[J]. *Corrosion Science*, 2019, 155: 155-163
- [14] FENG X Q, WANG X, LIU Y, et al. Oxidation behaviour of plasma-sprayed ZrB₂-SiC coatings[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(2): 2385-2392
- [15] WANG R Q, ZHU S Z, HUANG H B, et al. Low-pressure plasma spraying of ZrB₂-SiC coatings on C/C substrate by adding TaSi₂[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 420: 127332
- [16] WANG Z, NIU Y R, HU C, et al. High temperature oxidation resistance of metal silicide incorporated ZrB₂ composite coatings prepared by vacuum plasma spray[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(10): 14868-14875
- [17] 王国庆. 热防护薄壁 C/C 复合材料的制备及其高温性能研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2021
WANG Guoqing. Study on preparation and high temperature performance of thermally protected thin-wall C/C composites[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2021 (in Chinese)
- [18] MA H C, MIAO Q, LIANG W P, et al. High temperature oxidation resistance of Y₂O₃ modified ZrB₂-SiC coating for carbon/carbon composites[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(5): 6728-6735
- [19] PAN X H, LI C, NIU Y R, et al. Effect of Yb₂O₃ addition on oxidation/ablation behaviors of ZrB₂-MoSi₂ composite coating under different environment[J]. *Corrosion Science*, 2020, 175: 108882
- [20] KIRCHER T A, COURTRIGHT E L. Engineering limitations of MoSi₂ coatings[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1992, 155(1/2): 67-74
- [21] 黄剑锋, 李贺军, 熊信柏, 等. 炭/炭复合材料高温抗氧化涂层的研究进展[J]. *新型炭材料*, 2005, 20(4): 373-379
HUANG Jianfeng, LI Hejun, XIONG Xinbo, et al. Progress on the oxidation protective coating of carbon-carbon composites[J]. *New Carbon Materials*, 2005, 20(4): 373-379 (in Chinese)
- [22] SUN J, FU Q G, LI T, et al. Oxidation behavior of thermally sprayed Mo-Si based composite: effect of metastable phase, porosity and residual stress[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 776: 712-721
- [23] HU D, FU Q G, ZHOU L, et al. Self-healing improvement strategy of thermally sprayed MoSi₂ coating at 1 500°C: from calculation to experiment[J]. *Corrosion Science*, 2021, 189: 109599
- [24] WU H, LI H J, MA C, et al. MoSi₂-based oxidation protective coatings for SiC-coated carbon/carbon composites prepared by supersonic plasma spraying[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30(15): 3267-3270
- [25] SUN J, FU Q G, HUO C X, et al. Oxidation response determined by multiphase-dependent melting degree of plasma sprayed MoSi₂ on Nb-based alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 762: 922-932
- [26] FEI X A, NIU Y R, JI H, et al. A comparative study of MoSi₂ coatings manufactured by atmospheric and vacuum plasma spray processes[J]. *Ceramics International*, 2011, 37(3): 813-817
- [27] PAN Y, WANG S L. Insight into the oxidation mechanism of MoSi₂: Ab-initio calculations[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(16): 19583-19589
- [28] XIE W, FU Q G, CHENG C Y, et al. Experimental and theoretical study on the effect of different rare-earth oxides on the high-temperature stability of SiO₂ glass at 1 973 K[J]. *Ceramics International*, 2020, 46: 24371-24378
- [29] WANG C C, LI K Z, SHI X H, et al. High-temperature oxidation behavior of plasma-sprayed ZrO₂ modified La-Mo-Si composite coatings[J]. *Materials & Design*, 2017, 128: 20-33
- [30] WANG C C, LI K Z, HE Q C, et al. Oxidation and ablation protection of plasma sprayed LaB₆-MoSi₂-ZrB₂ coating for carbon/carbon composites[J]. *Corrosion Science*, 2019, 151: 57-68
- [31] WANG C C, LI K Z, HE Q C, et al. High-temperature oxidation and ablation behavior of plasma sprayed LaB₆-MoSi₂-TiB₂ composite coating[J]. *Materials & Design*, 2018, 152: 40-53
- [32] WANG C C, LI K Z, HUO C X, et al. Evolution of microstructural feature and oxidation behavior of LaB₆-modified MoSi₂-SiC coating[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 753: 703-716
- [33] WANG C C, LI K Z, SHI X H, et al. Self-healing YSZ-La-Mo-Si heterogeneous coating fabricated by plasma spraying to protect carbon/carbon composites from oxidation[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 125: 181-194
- [34] WANG C C, LI K Z, HE D Y, et al. Oxidation behavior of plasma-sprayed MoSi₂-Yb₂O₃ composite coating at 1 700°C [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(7): 9538-9547

- [35] WANG C C, LI K Z, HE D Y, et al. Evolution behavior of rare-earth yttria modified silicide oxidation-resistant coating at 1 700°C[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(13): 4419-4427
- [36] WANG L, FU Q G, ZHAO F L. Improving oxidation resistance of MoSi₂ coating by reinforced with Al₂O₃ whiskers[J]. *Intermetallics*, 2018, 94: 106-113
- [37] WANG C C, LI K Z, HE Q C, et al. Oxidation resistance and mechanical properties of LaB₆-MoSi₂-SiC ceramic coating toughened by SiC nanowires[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(14): 16365-16378
- [38] WANG L, WANG W Y, FU Q G. The improvement of the self-healing ability of MoSi₂ coatings at 900-1 200°C by introducing SiB₆[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(8): 2896-2906
- [39] WANG L, FU Q G, LIU N K, et al. Supersonic plasma sprayed MoSi₂-ZrB₂ antioxidation coating for SiC-C/C composites[J]. *Surface Engineering*, 2016, 32(7): 508-513
- [40] WANG L, FU Q G, ZHAO F L, et al. Constructing self-healing ZrSi₂-MoSi₂ coating for C/C composites with enhanced oxidation protective ability[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 347: 257-269
- [41] LIU F, LI H J, ZHANG W, et al. Impact of introducing SiC and Si on microstructure and oxidation resistance of MoSi₂/SiC coated C/C composites prepared by SAPS[J]. *Vacuum*, 2020, 179: 109477
- [42] ZHANG G P, SUN J, FU Q G. Effect of mullite on the microstructure and oxidation behavior of thermal-sprayed MoSi₂ coating at 1 500°C[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(8): 10058-10066
- [43] ZHANG G P, SUN J, FU Q G. Microstructure and oxidation behavior of plasma sprayed WSi₂-mullite-MoSi₂ coating on niobium alloy at 1 500°C[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 400: 126210
- [44] 王璐. APS 制备自愈合梯度 MoSi₂ 基抗氧化涂层的研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2018
WANG Lu. Self-healing gradient MoSi₂-based anti-oxidation coatings prepared by SAPS[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2018 (in Chinese)
- [45] HU D, FU Q G, ZHOU L, et al. Crack development behavior in thermally sprayed anti-oxidation coating under repeated thermal-oxygen coupling environment[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(11): 15328-15336
- [46] HU D, FU Q G, LIU B, et al. Multi-layered structural designs of MoSi₂/mullite anti-oxidation coating for SiC-coated C/C composites[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 409: 126901
- [47] HU D, FU Q G, ZHOU L, et al. Stress design of a laminated MoSi₂/Cr coating under particle impact and high temperature environment[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(8): 10696-10703
- [48] CHOU T C, NIEH T G. Mechanism of MoSi₂ pest during low temperature oxidation[J]. *Journal of Materials Research*, 1993, 8(1): 214-226
- [49] LIU F, LI H J, GU S Y, et al. Spraying power influence on microstructure and bonding strength of ZrSi₂ coating for SiC coated carbon/carbon composites[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(6): 6619-6625
- [50] LIU F, LI H J, GU S Y, et al. Effect of Y₂O₃ on the oxidation properties of ZrSi₂/SiC coating prepared by SAPS on the carbon-carbon composites[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(13): 15065-15071
- [51] LIU F, LI H J, GU S Y, et al. Microstructure and oxidation property of CrSi₂-ZrSi₂-Y₂O₃/SiC coating prepared on C/C composites by supersonic atmosphere plasma spraying[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 374: 966-974
- [52] SUN C, LI H J, LUO H J, et al. Effect of Y₂O₃ on the oxidation resistant of ZrSiO₄/SiC coating prepared by supersonic plasma spraying technique for carbon/carbon composites[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 235: 127-133
- [53] 郭领军, 韩敏娜, 李贺军, 等. 在碳/碳复合材料表面制备碳化硅-焦硅酸铈复合涂层的方法[P]. 中国, CN101805212B
- [54] GU S Y, ZHANG S Y, LIU F, et al. Microstructure and thermal shock performance of Y₂Hf₂O₇ coating deposited on SiC coated C/C composite[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 455: 849-855
- [55] MA C, LI H J, WU H, et al. Mullite oxidation resistant coating for SiC-coated carbon/carbon composites by supersonic plasma spraying[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2013, 29(1): 29-33
- [56] ZHOU L, FU Q G, HUO C X, et al. Mullite whisker-mullite/yttrium aluminosilicate oxidation protective coatings for SiC coated C/C composites[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(18): 24022-24030
- [57] HUANG J F, LI H J, ZENG X R, et al. Structure and oxidation behavior of a plasma sprayed yttrium silicates coated SiC-C/C with a glass outer sealant from 1 573 K to 1 873 K[J]. *Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science)*, 2008, 23: 33-37

- [58] MADHURA B, VETRIVENDAN E, RAO C, et al. Evaluation of oxidation resistant SiC-ZrB₂ composite interlayer for plasma sprayed Y₂O₃ coating over graphite[J]. Corrosion Science, 2021, 190: 109645
- [59] WANG Y W, NIU Y R, ZHONG X, et al. Water vapor corrosion behaviors of plasma sprayed ytterbium silicate coatings[J]. Ceramics International, 2020, 46(18): 28237-28243
- [60] SUN L, FU Q G, SUN J, et al. Comparison investigation of hot corrosion exposed to Na₂SO₄ salt and oxidation of MoSi₂-based coating on Nb alloy at 1 000°C[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 385: 125388
- [61] SUN L, FU Q G, SUN J. Effect of SiO₂ barrier scale prepared by pre-oxidation on hot corrosion behavior of MoSi₂-based coating on Nb alloy[J]. Corrosion Science, 2020, 176: 109051
- [62] SUN L, FU Q G, SUN J. Hot corrosion of SiO₂-Ta₂O₅ binary scale on MoSi₂-based ceramics[J]. Corrosion Science, 2021, 185: 109413
- [63] 柳建, 孟凡军, 殷凤良, 等. 热喷涂涂层与基体结合界面研究进展[J]. 材料工程, 2017, 45(1): 101-110
LIU Jian, MENG Fanjun, YIN Fengliang, et al. Progress in research on bonding interface between thermal spraying coating and substrate[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(1): 101-110 (in Chinese)
- [64] 刘纯波, 林锋, 蒋显亮. 热障涂层的研究现状与发展趋势[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(1): 1-13
LIU Chunbo, LIN Feng, JIANG Xianliang. Current state and future development of thermal barrier coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(1): 1-13 (in Chinese)

Review on plasma sprayed oxidation resistant coatings for C/C composites

LI Xiaoxuan, FU Qiangang, HU Dou

(Shaanxi Key Laboratory of Fiber Reinforced Light-Weight Composites, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Oxidation sensitivity is a critical obstacle to the rapid development of carbon/carbon(C/C) composites as the thermal structural materials in aerospace applications. Currently, surface coating technology is the most effective method to achieve the long-term stable service of C/C composites in high temperature oxygen-containing environments. Among them, plasma spraying technology, which has been widely used in the preparation of thermal barrier coatings for aero-engines, has attracted much attention. In this paper, starting from the plasma sprayed high-temperature oxidation resistant coatings for C/C composites, domestic and international research progress of boride, silicide and oxide based oxidation resistant coatings have been reviewed, the protective properties based on different spraying technologies, composition/structure designs and service conditions have been compared and summarized, and the prospect future for subsequent research in this field has been proposed.

Keywords: C/C composite; plasma spraying; oxidation resistance; high temperature; ceramic coating

引用格式: 李筱暄, 付前刚, 胡逗. 碳/碳复合材料表面等离子喷涂高温抗氧化涂层研究进展[J]. 西北工业大学学报, 2022, 40(3): 465-475

LI Xiaoxuan, FU Qiangang, HU Dou. Review on plasma sprayed oxidation resistant coatings for C/C composites[J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 2022, 40(3): 465-475 (in Chinese)