W-SiC-C/C 复合材料制备及等离子烧蚀性能

王富强[1]，陈建[1]，张智[2]，谢栋[2]，崔红[2]
（1.西安工业大学 材料与化工学院，西安 710021；2.西安航天复合材料研究所，西安 710025）

摘 要：目的 提高 C/C 复合材料在超高温下的抗烧蚀性能。**方法** 采用化学气相沉积法，在 C/C 复合材料表面制备 SiC 过渡层,然后以惰性气体保护等离子喷涂工艺在带有 SiC 过渡层的 C/C 材料表面制备 W 涂层，研究所制备的 W-SiC-C/C 复合材料的微观形貌与结构特征。以 200 kW 超大功率等离子焰流，考核 W-SiC-C/C 材料的抗烧蚀性能，并与无涂层防护的 C/C 材料进行对比分析。**结果** W 涂层主要为层状的柱状晶结构。W 涂层与 SiC 过渡层、过渡层与基体界面呈镶嵌结构，结合良好。SiC 过渡层阻止了 W、C 元素相互迁移与反应。在驻点压力为 4.5 MPa、温度约 5000 K、热流密度为 36 MW/m^2 的烧蚀条件下，当烧蚀时间小于 10 s 时，涂层对 C/C 材料起到了较好的保护作用，W 涂层发生氧化烧蚀，基体未发现烧蚀，平均线烧蚀率为 0.0523 mm/s；当烧蚀时间超过 15 s 后，涂层防护作用基本失效，基体 C/C 材料发生烧蚀现象。**结论** 以 W 涂层、SiC 过渡层为防护的 C/C 复合材料，能够适用于短时间超高温的烧蚀环境，如固体火箭发动机等。W 涂层的熔融吸热、氧化耗氧以及 SiC 过渡层的氧化熔融缓解涂层热应力和氧扩散阻碍的联合作用，提高了 C/C 材料的抗烧蚀性能。

关键词： W 涂层；SiC 过渡层；C/C 复合材料；等离子喷涂；烧蚀性能；等离子体
中图分类号： TG174；TB332 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2022)02-0249-10
DOI： 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.02.024

Preparation and Plasma Flame Ablation Resistance of W-SiC-C/C Composites

WANG Fu-qiang[1], CHEN Jian[1], ZHANG Zhi[2], XIE Dong[2], CUI Hong[2]
(1. School of Materials Sciense and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China;
2. Xi'an Aerospace Composites Institute, Xi'an 710025, China)

ABSTRACT: This paper aims to improve the ablation resistance of C/C composites at ultra-high temperatures. SiC transition layer was prepared on the surface of C/C composite material by a chemical vapor deposition method, then Tungsten coating was prepared on SiC coated C/C composites by inert gas protecting atmospheric plasma spraying. In this paper, the morphology and composition of the W-SiC-C/C composites were studied, and the ablation resistance of the W-SiC-C/C materials was evaluated by a 200 kW ultra-high-power plasma flame, which was compared and analyzed with C/C materials for coating protection.

收稿日期： 2021-03-08；**修订日期：** 2021-06-28
Received: 2021-03-08; **Revised:** 2021-06-28
基金项目： 国家自然科学基金（51671150）
Fund: The National Natural Science Foundation of China (51671150)
作者简介： 王富强（1981—），男，博士研究生，高级工程师，主要研究方向为 C/C 材料应用。
Biography: WANG Fu-qiang (1981—), Male, Doctoral candidate, Senior engineer, Research focus: C/C composites application.
通讯作者： 陈建（1978—），男，博士，教授，主要研究方向为高熵合金。
Corresponding author: CHEN Jian (1978—), Male, Doctor, Professor, Research focus: high entropy alloy.
引文格式： 王富强，陈建，张智，等. W-SiC-C/C 复合材料制备及等离子烧蚀性能[J]. 表面技术, 2022, 51(2): 249-258.
WANG Fu-qiang, CHEN Jian, ZHANG Zhi, et al. Preparation and Plasma Flame Ablation Resistance of W-SiC-C/C Composites[J]. Surface Technology, 2022, 51(2): 249-258.

Results show that the interface between the W coating and the SiC transition layer, and the interface between the transition layer and the substrate is a mosaic structure. The tungsten coating, SiC transition layer and the C/C substrate had a good adhesive interface. The SiC transition layer prevented the mutual migration and reaction of W and C elements from generating brittle WC. Under the ablation conditions of stagnation point pressure of 4.5 MPa, the temperature of about 5000 K, and heat flux of 36 MW/m^2, when the ablation time is less than 10 s, the coating has a good protective effect on the C/C material. W Oxidative ablation occurred in the coating, the ablation was not found in the substrate, and the average linear ablation rate was 0.0523 mm/s. When the ablation is longer than 15 s, the protective effect of the coating fails, and the substrate C/C material is ablated. It is concluded that C/C composites protected by tungsten coating and SiC transition layer are suitable for short time ultra-high temperature ablation environment, such as solid rocket motors, etc. The combined effect of melt heat absorption of tungsten coating, oxidation oxygen depletion, oxidation melting of SiC transition layer to relieve the thermal stress of the coating and oxygen diffusion hindrance improves the ablation resistance of C/C materials.

KEY WORDS: tungsten coating; silicon carbide transition layer; carbon/carbon composites; plasma spring; ablation property; plasma flame

炭/炭（C/C）复合材料作为喷管喉衬、导弹头锥、高超飞行器前缘等超高温耐烧蚀部件材料，具有其他材料难以比拟的优势[1-4]，但氧化环境下的严重烧蚀问题限制了 C/C 材料的应用范围。为提升超高温氧化条件下 C/C 材料的抗烧蚀性，涂层技术是常用的方法之一。目前，C/C 材料抗烧蚀涂层主要有碳化物（ZrC、HfC、TaC 等）、硼化物（HfB_2、ZrB_2、TaB_2 等）、含硅化合物（SiC、Si_3N_4、$MoSi_2$ 等）、高温金属（W、Mo 等）系列，主要存在工艺环节多、周期长，成本高等问题，没有彻底解决涂层与基体界面相容性、热膨胀匹配性、高温稳定性等关键技术，且不易实现精确控制及工程化[5-11]。

钨（W）是熔点（约 3420 ℃）最高的金属，具有高温性能良好、热导率高、热膨胀系数低、抗热震等优点[12-14]，曾作为固体火箭发动机喉衬材料使用，但其存在结构强度低、密度高、惰性质量大的问题。将钨作为涂层使用，既不显著增加质量，又可提高材料的抗烧蚀性。目前，W 涂层的制备技术有等离子喷涂（PS）[15-18]、物理气相沉积[19]、化学气相沉积[20]、磁控溅射[21]等。PS 法过程简便，成本低，不受工件尺寸、形状限制，还可修复涂层，是最常用的工程化方法。

本研究以惰性气体保护等离子喷涂工艺在带有 SiC 过渡层的 C/C 表面制备 W 涂层，形成了一种 W-SiC 双涂层复合结构，作为 C/C 材料抗氧化、抗烧蚀防护层。为了减小 W 涂层与 C/C 材料因热膨胀系数不匹配产生的热应力，设计了化学气相沉积 SiC 材料过渡层。SiC 抗氧化性好，与 C/C 材料的化学相容性好，结合强度高，还可阻止 W、C 之间的反应。传统的氧乙炔火焰[22]、电弧焰流[23]、液氧煤油[24]、液氧酒精[25]、丙烯氧气[26]等烧蚀试验的最高温度约为 3000 ℃，低于固体火箭发动机喉衬、导弹头锥再入等工作温度。C/C 材料相关的模拟烧蚀研究一般不能同时具备高温、高压、高热流工况，试验不能充分表征材料的抗烧蚀性能[16,27-28]。通过发动机热试车表征材料的烧蚀性能最直接、有效，但成本高昂，且准备时间长。导弹飞行试验往往得不到实测的材料烧蚀数据，只能以弹道曲线、遥测数据定性地说明材料的烧蚀性[29]。因此，本研究用 200 kW 超大功率等离子烧蚀，以快速、低成本的方法模拟超高温、高热流、高压强条件，来考核 W-SiC-C/C 复合材料的烧蚀性能，并对材料的烧蚀性能与机理进行研究。

1 试验

1.1 试样制备

C/C 复合材料采用聚丙烯腈基 3k T700 炭纤维无纬布/网胎针刺预制体，热解炭与沥青炭混合致密，密度为 1.90 g/cm^3，试样为 ϕ30 mm×10 mm 圆片。采用化学气相沉积法，以甲基三氯硅烷为裂解气源，H_2 为载气，Ar 气为稀释气，在温度为 1100 ℃、真空度为 5 kPa 的条件下，沉积 5 h，在 C/C 基体表面沉积制备 SiC 过渡层。然后采用惰性气体保护等离子喷涂（IPS）工艺在带有 SiC 过渡层基体表面喷涂 W 涂层。喷涂设备为瑞士 SULZER METCO 9M，喷枪使用内径为 ϕ5 mm 的 Laval 喷嘴，以外送粉方式送粉，喷涂过程以氮气作保护气，沿焰流外围向试样吹气。钨粉采用粒度为 20~25 μm 的商业用钨粉。喷涂工艺的主要参数见表 1。

1.2 烧蚀试验

采用大功率等离子烧蚀设备（Plazjet 7700Ⅱ）对 W-SiC-C/C 材料试样进行烧蚀，试验功率为 200 kW，氮气流量为 3.93 L/s，氢气流量为 1.57 L/s。焰流垂直于试样，距离为 60 mm，驻点压力为 4.5 MPa，温度约 5000 K，热流密度为 36 MW/m^2，烧蚀时间分别为 2、5、10、15、20 s。平均质量烧蚀率为 R_m、平均线烧蚀率 R_l 分别通过式(1)和式(2)计算。

表 1　IPS W 涂层喷涂主要工艺参数
Tab.1 IPS parameters of W coating

Power/kW	Voltage/V	Current/A	Spraying distance/mm	Velocity of the gun/(mm·s^{-1})	Flow rate of H_2/(L·min^{-1})	Flow rate of Ar/(L·min^{-1})
35	70	500	105	500	6.61	47.19

$$R_m = \frac{m_0 - m_1}{t} \tag{1}$$

$$R_l = \frac{d_0 - d_1}{t} \tag{2}$$

式中：m_0、m_1 分别为试样烧蚀前后的质量，g；d_0、d_1 分别为试样烧蚀前后中心区的厚度，mm；t 为烧蚀时间，s。

1.3　试样分析

采用扫描电镜（JSM-6460LV）分析 W-SiC-C/C 复合材料烧蚀前后的表面与截面微观形貌。用能谱仪（SYSREM SIX EDS）测试材料的元素组成。采用 X 射线衍射仪（D8 advance）分析涂层的物相组成。

2　结果与讨论

2.1　形貌与结构

W-SiC-C/C 材料的表面和截面形貌如图 1 所示。由图 1a、b 可见，W 涂层表面平整致密，没有明显的裂纹，为融熔状 W 冷却后形成的融合堆积形貌，表面存在液滴堆积形成的微米级孔洞及颗粒缺陷。等离子喷涂过程中，钨粉由氩气携带进入等离子体焰流，焰流将其加热熔化成液滴，并加速飞行，喷射到基体材料表面。由于粉末的分散性及送粉量的影响，粉末进入焰流的角度、深度存在差异，使 W 液滴大小、熔融程度、速度大小不同，因此液滴在撞击基体表面时的动能不同，大部分液滴形成扁平化的冷却状形貌，撞击反弹小液滴冷却后变成颗粒状。图 1c、d 为 W-SiC-C/C 材料截面形貌，可见 W 涂层、SiC 过渡层、C/C 基体之间具有明显的界面，W 涂层、SiC 过渡层的厚度分别约为 300、20 μm。由于基体喷涂前经吹砂处理，SiC 过渡层沿着基体表面起伏分布，SiC 过渡层与 C/C 基体结合良好。W 涂层沿过渡层连续分布，与 SiC 过渡层为机械镶嵌结合，界面没有明显的分层、大孔等缺陷。因此，W-SiC-C/C 材料内部各层之间界面结合良好。

W 涂层断口的微观形貌如图 2 所示。W 涂层主要由层状的柱状晶结构和随机分布的颗粒堆积结构组成，层状晶高度约 5 μm，晶粒尺寸约为 1 μm，大部分层间结合紧密，部分层间存在少量非连续的孔

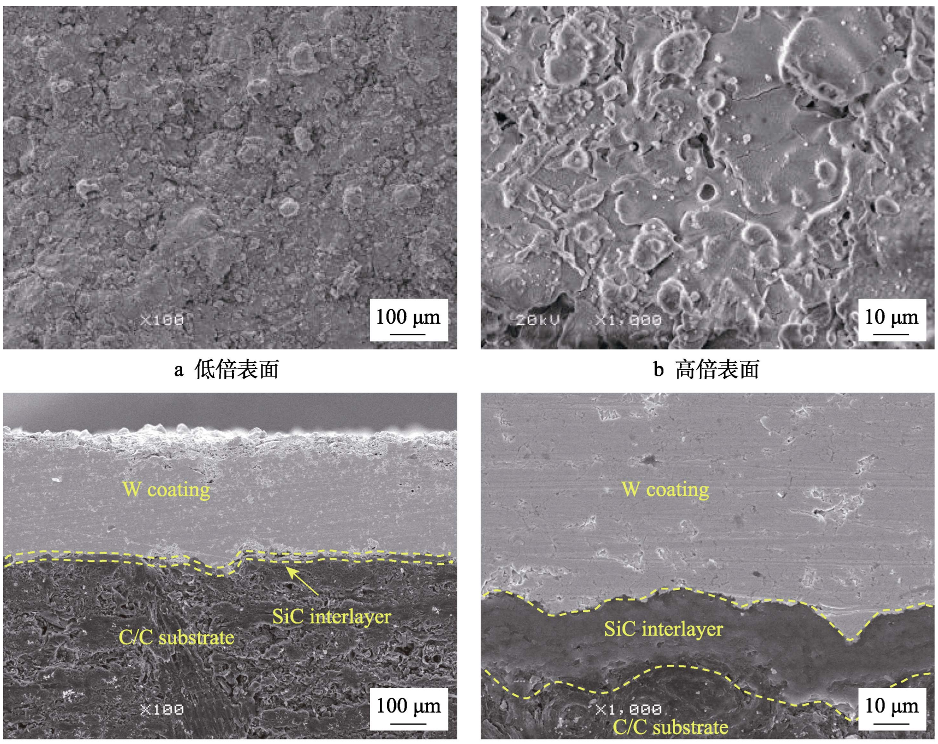
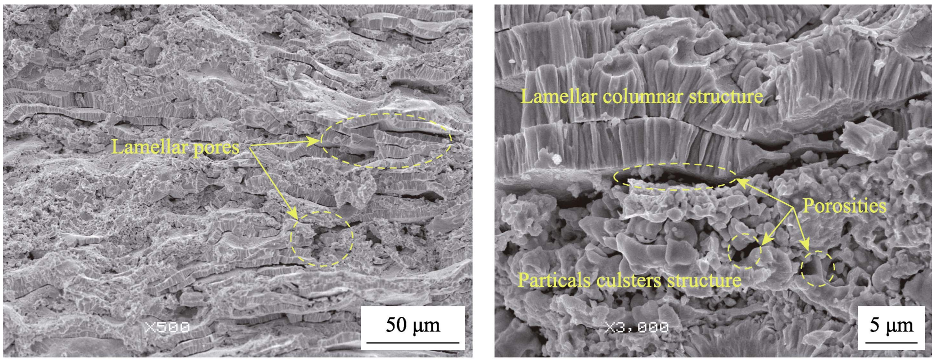


图 1　W-SiC-C/C 材料表面和截面形貌
Fig.1 Morphology of W-SiC-C/C (a), (b) surface and (c), (d) cross section

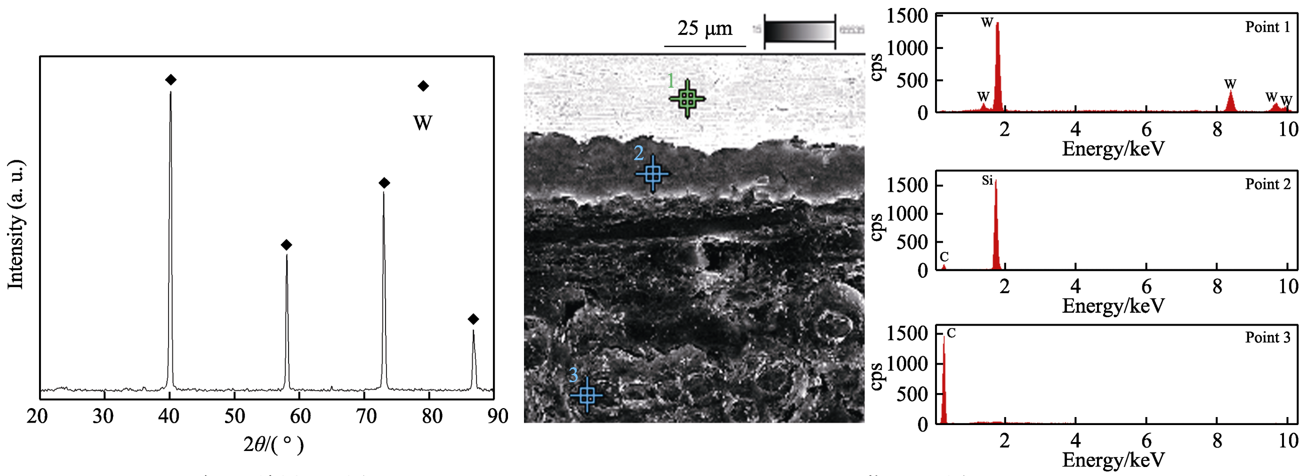


a 低倍　　b 高倍

图 2　W 涂层断口微观形貌
Fig.2 Cross-sectional SEM of the W coating: a) low fold; b) high power

隙，层状结构为多次分层喷涂形成。涂层内还存颗粒状堆积结构，颗粒尺寸为 1~5 μm，随机分布堆积。颗粒结构孔隙较大，孔隙的形成主要是由于 W 液滴冷却时 Ar、N_2 等气体夹杂于层间或颗粒之间。涂层中 W 柱状晶垂直于基体表面，柱状晶具有较高的强度，但裂纹容易在柱状结构边界间扩展[30-31]。层状结构可阻止裂纹在不同层之间的连续扩展，即层状结构不易形成贯穿性裂纹，可有效阻碍环境中的氧向基体扩散，延长气体向内部扩散的路径。颗粒状堆积结构为近似各向同性，孔隙率大，则相对密度低，多孔低密度结构通过发生形变有效降低涂层与基体因热膨胀系数差异而产生的热应力。因此，所制备的 W 涂层特殊结构可避免热负荷作用下的界面开裂或失效。

图 3a 为 W-SiC-C/C 材料表面的 X 射线衍射图。由图 3a 可知，涂层表面全部为 W 晶体结构，没有发现氧化钨、碳化钨等其他物质。表明 IPS 工艺在主气为 Ar 气、辅气为 H_2、送粉气和保护气为 N_2 的条件下，制备的 W 涂层几乎未发生氧化，主要原因是 N_2 的保护与 H_2 的还原气氛。图 3b 为 W-SiC-C/C 材料截面的 EDS 图谱，可知 W 涂层区成分为 W 元素，过渡层主要为 C、Si 元素，基体全部为 C 元素。表明 SiC 过渡层很好地阻止了涂层中的 W 元素、基体中的 C 元素相互迁移扩散及反应生成 WC，保证了 W 涂层与基体的结合质量。



a 表面W涂层XRD图　　b 截面EDS图

图 3　W-SiC-C/C 材料组成
Fig.3 Material composition of W-SiC-C/C (a) surface W coating and (b) cross-section EDS

2.2　W-SiC-C/C 烧蚀性能分析

2.2.1　烧蚀率

W-SiC-C/C、C/C 材料不同时间下的 R_m、R_l 对比如图 4 所示。由图 4 可知，W-SiC-C/C、C/C 材料的烧蚀率均随着时间的延长而增大，但 W-SiC-C/C 的烧蚀率明显低于 C/C 材料。W-SiC-C/C、C/C 烧蚀 10 s 时，R_l 分别为 0.026、0.0854 mm/s。W-SiC-C/C 短时间下的质量烧蚀率较大，主要是由于超大功率条件产生的烧蚀温度高于钨的熔点，部分熔融态钨被焰流剪切力“吹”离试样表面，造成较大的质量损失。当烧蚀时间增加至 15 s 时，两者的烧蚀率都线性增大，烧蚀率差距减小。当烧蚀时间增加至 20 s 时，两者的烧蚀率显著增大，R_l 分别为 0.0835、0.1207 mm/s，R_m 分别为 0.1402、0.1626 g/s，差距进一步缩小。结果表明，随着烧蚀时间的增加，W 涂层逐渐被烧蚀消耗。

当烧蚀时间≤10 s 时，W 涂层明显提高了 C/C 基体的抗烧蚀性；当烧蚀时间≥15 s 时，烧蚀率快速增大，涂层抗烧蚀防护失效；当烧蚀至 20 s，W-SiC-C/C、C/C 材料的烧蚀率趋于接近。

W-SiC-C/C 试样烧蚀后，表面 W 涂层的覆盖率曲线如图 5 所示。涂层覆盖率以烧蚀后仍与基体 C/C 具有一定结合强度的涂层所占整个试样表面面积的百分比计算。由图 5 可知，烧蚀 2 s 后，W 涂层在 C/C 表面的覆盖率为 100%；当烧蚀 10 s 后，涂层覆盖率下降到 55%，涂层的整体性开始被破坏，烧蚀由 W 涂层向 C/C 基体发展；烧蚀 15 s 后，有效涂层的覆盖率仅为 24%，W 涂层的抗烧蚀防护作用基本失效。

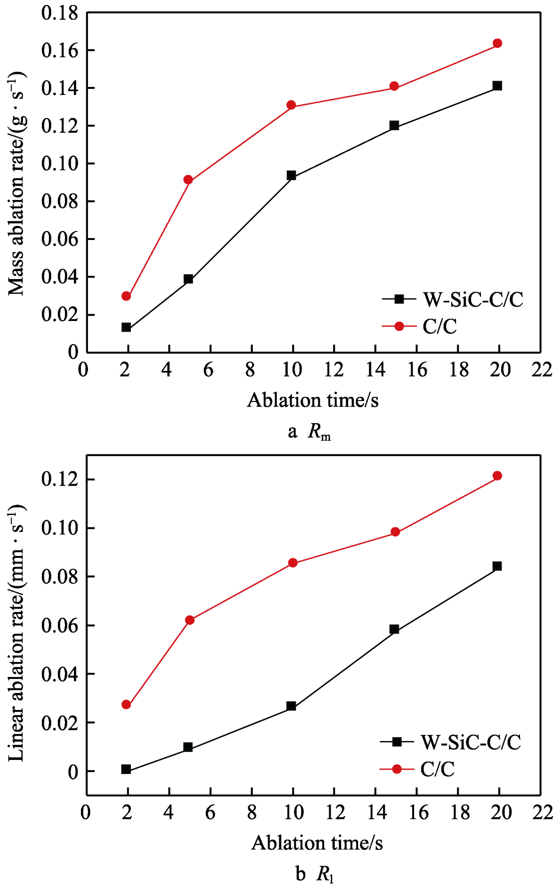


图 4　W-SiC-C/C、C/C 材料的烧蚀率

Fig.4 Ablation rate of W-SiC-C/C and C/C

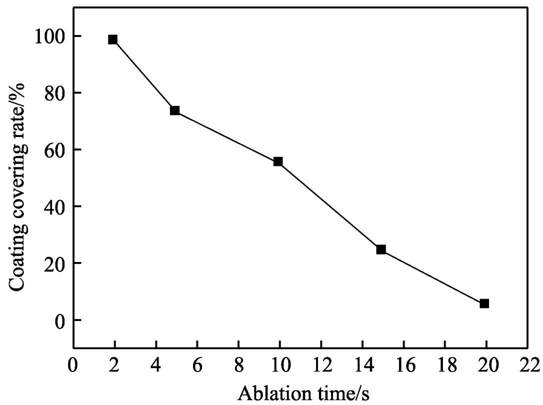


图 5　W-SiC-C/C 烧蚀后表面涂层的覆盖率

Fig.5 Coating coverage rate of W-SiC-C/C after ablation

2.2.2　烧蚀后的宏观形貌

W-SiC-C/C 材料烧蚀前后的宏观形貌如图 6 所示。图 6a 为 W-SiC-C/C 材料烧蚀前的表面形貌，可见涂层表面呈银灰色，具有金属光泽，表面平整致密，没有宏观裂纹、凹坑等缺陷。由图 6b 可知，烧蚀 2 s 后，涂层表面保持平整，颜色为黄色，没有明显的烧蚀痕迹，W 涂层发生了氧化反应。由图 6c 可知，烧蚀 5 s 后，试样表面出现直径约 ϕ12 mm 的不规则烧蚀坑，烧蚀坑处于 W 涂层中，周边存在熔融冷却后的液滴状形貌，C/C 基体表面没有暴露。由图 6d

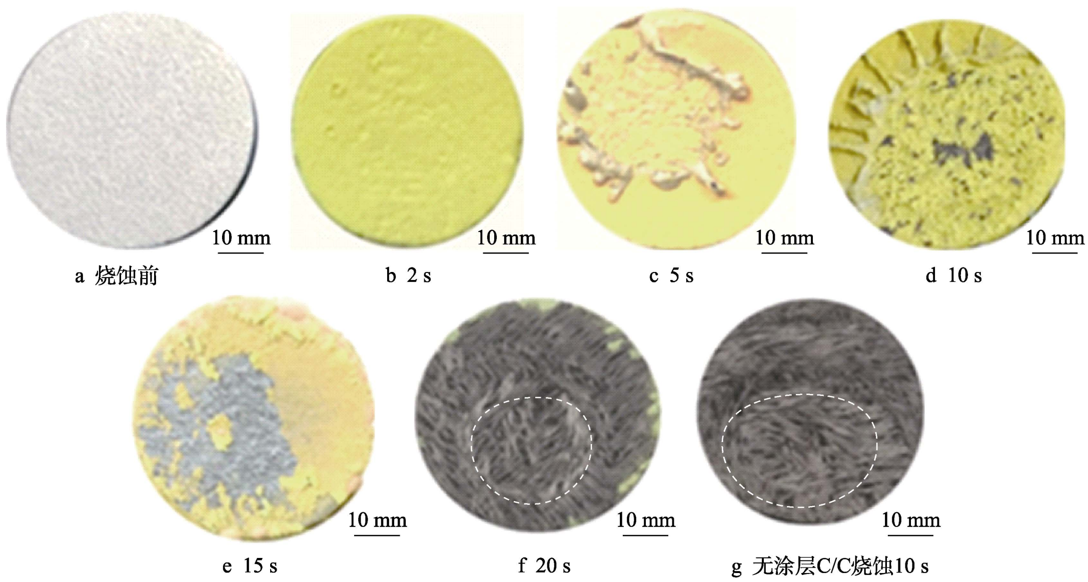


图 6　W-SiC-C/C 烧蚀前、后宏观形貌

Fig.6 Macroscopic morphology of W-SiC-C/C before and after ablation:
a) before; b) 2 s; c) 5 s; d) 10 s; e) 15 s; f) 20 s; g) uncoated C/C after ablation 10 s

可知，烧蚀 10 s 后，试样中心区出现明显的烧蚀坑，中心区 W 发生熔化，熔融态 W 从中心区向周围流动，冷却后形成“水流”状的凝固相，中心区有少量黑色的 C/C 基体表面裸露。由图 6e 可知，烧蚀 15 s 后，中心区 C/C 基体表面大面积露出，涂层氧化严重，呈现出薄皮状剥落，大部分涂层失效。由图 6f 可知，烧蚀 20 s 后，试样的外边缘仅有极少量的斑点状浅黄色涂层氧化物，斑点尺寸约 2~3 mm，试样中心出现直径约 ϕ10 mm、深度 1.67 mm 的烧蚀坑，烧蚀形貌与无涂层 C/C 试样烧蚀 10 s（见图 6g）表面形貌接近，但烧蚀坑直径小于无涂层 C/C 试样。

W-SiC-C/C 材料等离子烧蚀后表面的 XRD 图谱见图 7。由图 7 可知，烧蚀后，试样表面主要由 WO_3 和 C 元素组成。烧蚀过程处于大气环境中，W 在温度大于 900 K 时开始氧化，生成 WO_3。C 峰表明涂层的完整性已被破坏，C/C 基体表面暴露，涂层开始失效。XRD 峰中未发现 SiC 及其氧化产物 SiO_2 的峰，首先是因为 SiC 过渡层非常薄（20 μm），且处于 W 涂层的下面，烧蚀 2、5 s 时，材料表面被 WO_3 覆盖；其次是由于 SiO_2 在高温下的汽化热较低（8.82 kJ/mol）[32]，超高温条件下容易发生气化挥发，冷态表面残留量极少。

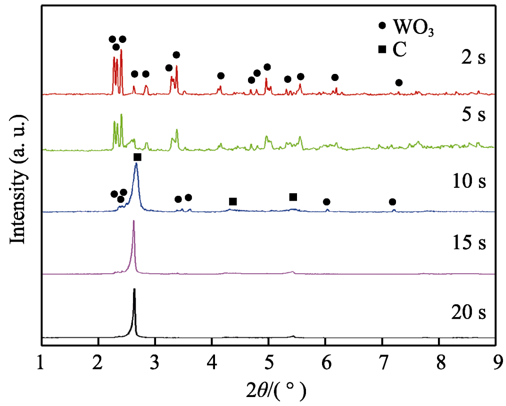


图 7 W-SiC-C/C 材料等离子烧蚀后的 XRD 图
Fig.7 XRD patterns of W-SiC-C/C composite after ablation

2.2.3 烧蚀后的微观形貌

W-SiC-C/C 材料烧蚀微观形貌分析依据烧蚀特征，将试样表面划分为中心区、过渡区、边缘区，如图 8 所示。由于烧蚀参数保持不变，不同时间的烧蚀形貌特征具有共同特征。因此，以 10 s 烧蚀形成的典型形貌进行分析。

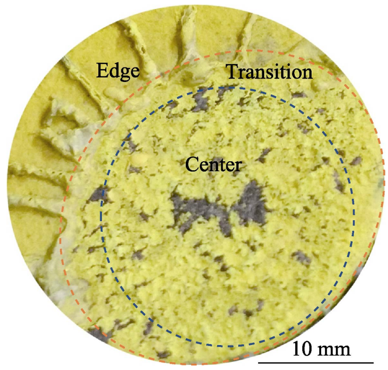


图 8 试样烧蚀区域划分
Fig.8 Division diagram of ablation zone of sample

W-SiC-C/C 材料烧蚀中心区的微观形貌如图 9 所示。由图 9a 可知，中心区烧蚀严重，W 涂层被烧蚀

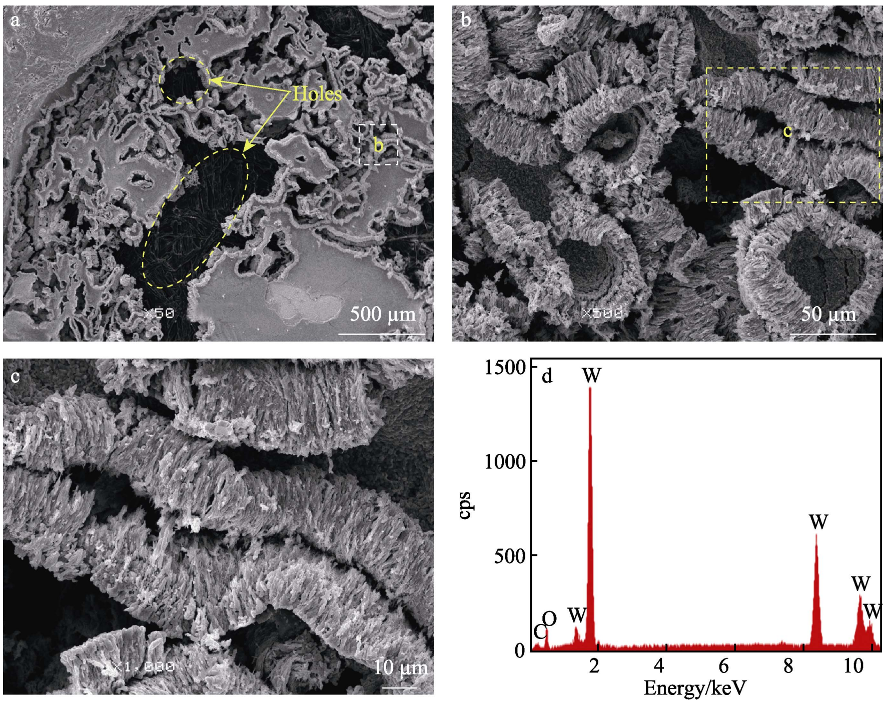


图 9 烧蚀中心区的微观形貌和 EDS 图谱
Fig.9 (a), (b), (c) SEM and (d) EDS of central region

成大小不一的“岛状”结构。岛状涂层内部存在大量数十微米的孔洞，同时存在大量宽度约 10 μm 的微裂纹，裂纹两侧呈“蜂窝状”疏松结构。该结构应为 W 发生氧化生成的氧化钨，氧化钨在高温下受热气化、挥发，同时受到气流剪切力作用，发生机械剥蚀。由于 W 柱状晶的抗氧化、抗烧蚀性较好[33]，因此 W 涂层在含有颗粒状区域先烧蚀、氧化，形成孔洞。烧蚀过程中，SiC 过渡层先氧化成 SiO_2，然后气化挥发，气体向外逸出过程需穿过 WO_3 层，导致微裂纹产生。此外，C/C 基体裸露的表面，碳元素发生氧化，生成 CO、CO_2 气体，向外逸出、冲刷，也会影响涂层氧化物形貌。孔洞区的钨在高温下熔化，受焰流剪切而流动或在原位被氧化，消耗后在基体表面呈斑点状裸露。因此，烧蚀中心区的裂纹、孔洞主要是 W 涂层热化学烧蚀、机械剥蚀、气体冲刷共同作用产生的。图 9d 为烧蚀中心区面扫描 EDS 图谱，可见主要为 W、O、C 三种元素，对应的物质为 WO_3 和 C/C 基体。

W-SiC-C/C 试样烧蚀过渡区的微观形貌如图 10 所示。由图 10 可知，过渡区表面粗糙不平，存在“絮状”、平整表面两种形态。由于焰流直径较小，试样表面存在温度场。过渡区温度低于中心区，其烧蚀程度轻于中心区。过渡区烧蚀后的 W 涂层，结构相对完整，但涂层表面出现连续氧化形态。W 涂层熔融后，接触环境中的氧，发生氧化，一部分 W 发生重新熔融冷却。“絮状”表面为 WO_3，由于 WO_3 的不均匀挥发及气流的剥蚀，形成了不规则结构形貌，氧化态内部可见孔洞、微裂纹。表面微裂纹为冷却过程表面与内部温差形成的热应力及线膨胀系数不匹配所致，即由 3000 K 以上的高温快速冷却至室温时，涂层内外表面产生极大的热应力。此外，熔融态物质冷却收缩也会产生微裂纹。由烧蚀过渡区的面扫描EDS图谱可知，主要元素为 W 和少量 O，即涂层 W 与氧化产物 WO_3。

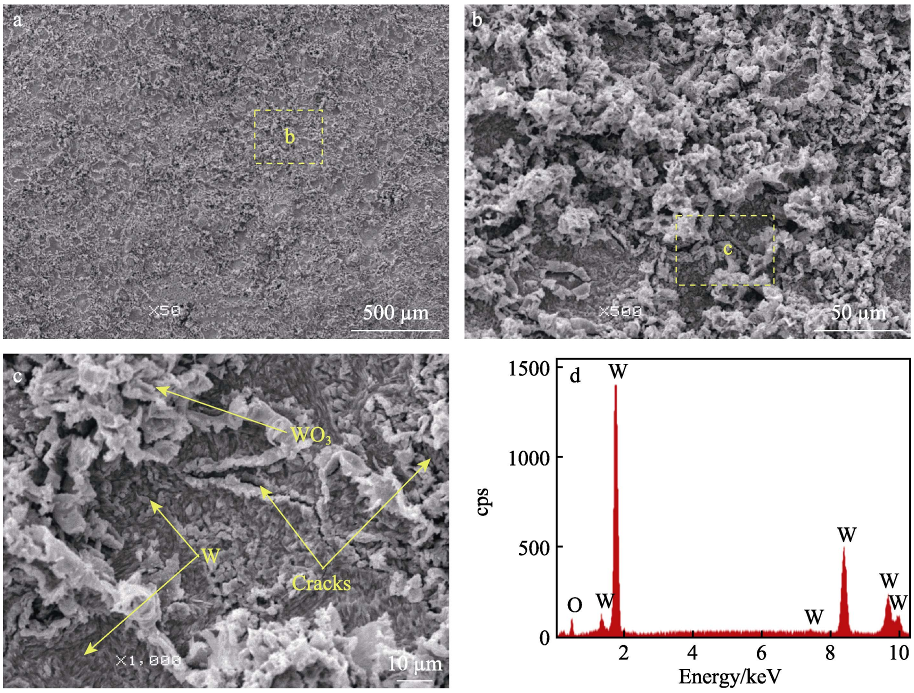


图 10　烧蚀过渡区的微观形貌和 EDS 图谱

Fig.10 (a), (b), (c) SEM and (d) EDS of transition region

W-SiC-C/C 试样烧蚀边缘区的微观形貌如图 11 所示。由图 11 可见，边缘区 W 涂层保持完整，表面存在“流淌状”形貌，部分表面呈“菜花状”开裂形貌，表面存大量微米级的微裂纹。“流淌状”形貌是熔融态 W 在焰流压力下从烧蚀中心区向外围流动，经过有气体逸出表面时，逸出气体将液态 W“吹”成空心结构。由图 11a 可知，破裂的“流淌状”形态为空心结构，内部存在气体逸出通道——微裂纹。“菜花”状结构如图 11c 所示，由不规则颗粒状物质粘接或堆积组成。分析认为，“菜花状”位置 W 涂层可能由柱状晶、颗粒结构共同组成。由于该点较周围柱状晶热传导慢，热应力大，涂层在半熔融或接近熔融条件受热应力影响，发生点状开裂，开裂点接触氧气后，发生氧化反应，因此柱状晶开裂并氧化，形成了茎状结构，而颗粒状熔融或半熔融合并形成不规则形状。平整表面形貌如图 11d 所示，为大小较一致的“米粒状”混乱堆积结构，颗粒直径约 1~2 μm，长度约 3~5 μm。该结构是涂层中的柱状晶发生微氧化及熔融重结晶形成的，晶粒之间发生部分氧化或熔化，冷却过程中，由于表面张力的作用，棱角收缩而形成了“米粒状”，涂层整体收缩及内外温差导致裂纹的产生。图 11e 为烧蚀边缘区的面扫描 EDS 能谱，主要元素为 W 和极少量 O，相比过渡区，O 含量进一步下降，表明边缘区氧化程度轻于过渡区。

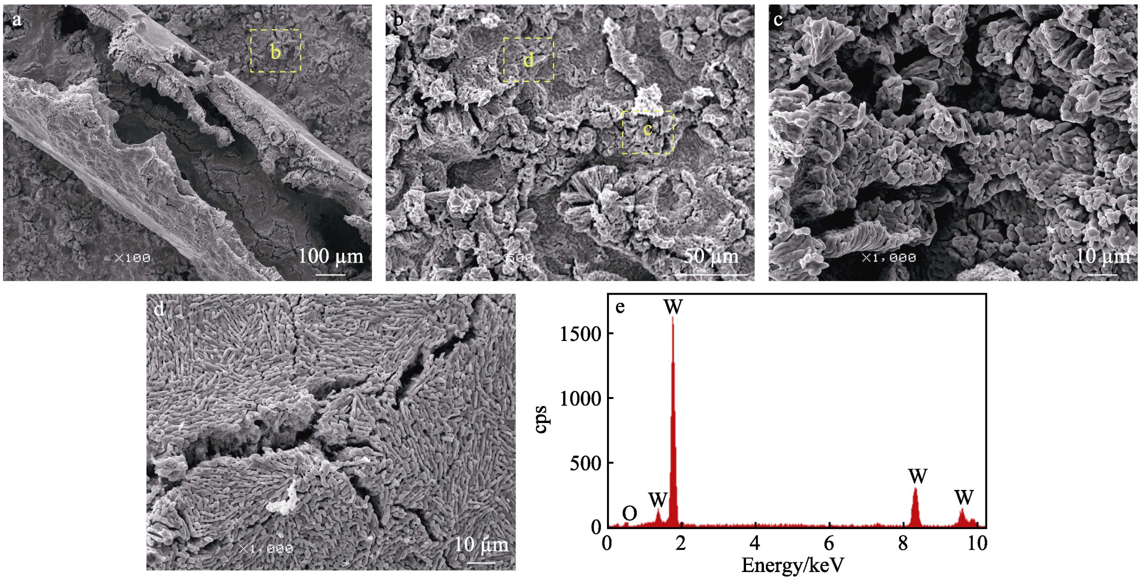
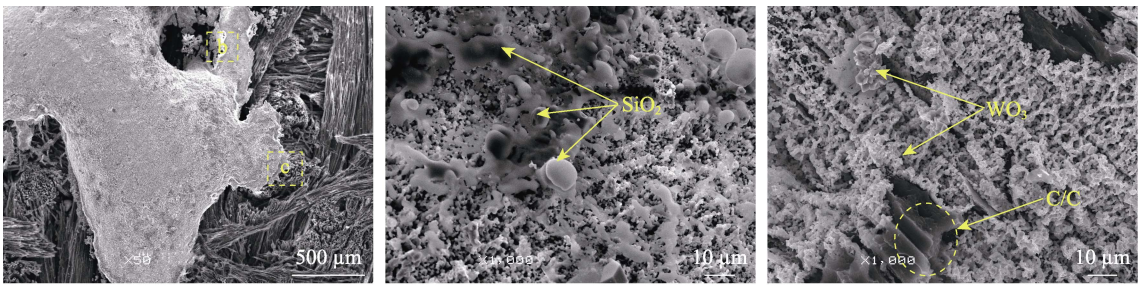


图 11　烧蚀边缘区微观形貌和 EDS 图谱
Fig.11 SEM (a), (b), (c), (d) and EDS (e) of edge region

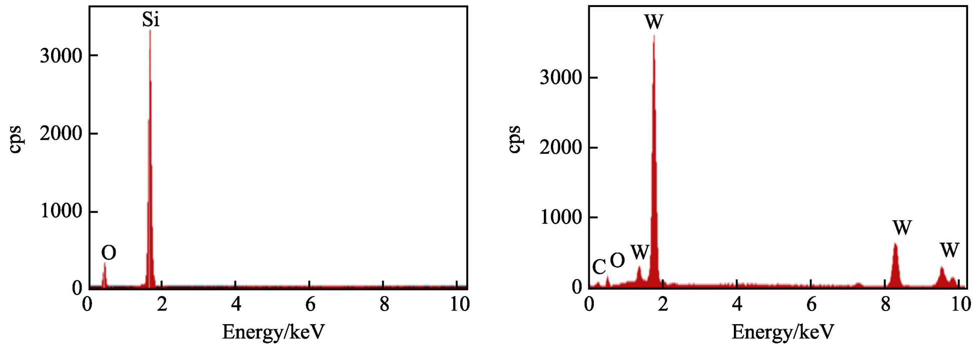
W-SiC-C/C 材料经过 20 s 烧蚀后，试样表面涂层几乎全部烧蚀，中心区出现平滑过渡的烧蚀坑，在外边缘仅存在零星的点状涂层物质（见图 6f），斑点直径为 3~5 mm，其微观形貌如图 12a 所示。斑点与 C/C 基体结合处的微观形貌如图 12b、c 所示。在图 12b 中，发现液滴状玻璃态物质，由其 EDS 图（图 12d）分析为 SiC 过渡层氧化形成的 SiO_2。熔融态 SiO_2 在冷却过程中由于表面张力的作用，形成了近似球形颗粒。在图 12c 中发现薄层海棉状物质，由其 EDS 图（图 12e）推测为大孔结构形态的 WO_3，是残留的极少量 W 被氧化的同时，受基体炭产生的大量 CO、CO_2 气体的冲刷，形成了“海棉状”特殊结构。透过 WO_3 层，可见基体 C/C 材料中氧化形成的凹坑。

2.3　烧蚀失效机理

W-SiC-C/C 材料超大功率等离子烧蚀失效机理如图 13 所示。由图 13a 可知，试样与等离子火焰接触后，中心区温度瞬间升高，达到钨的熔点后，涂层由中心开始熔融。熔融态 W 受高速、高压等离子体焰流的剪切作用，向四周流动，少量液态 W 甚至被



a 斑点状涂层物质　　b 玻璃态物质　　c 海绵状物质



d 玻璃态EDS　　e 海绵状EDS

图 12　W-SiC-C/C 烧蚀 20 s 后的表面微观形貌及其 EDS 图谱
Fig.12 Surface morphology and EDS spectra of W-SiC-C/C after 20 s ablation: a) spotted coating material; b) glassy substance; c) spongy substance; d) EDS of glassy substance; e) EDS of spongy substance

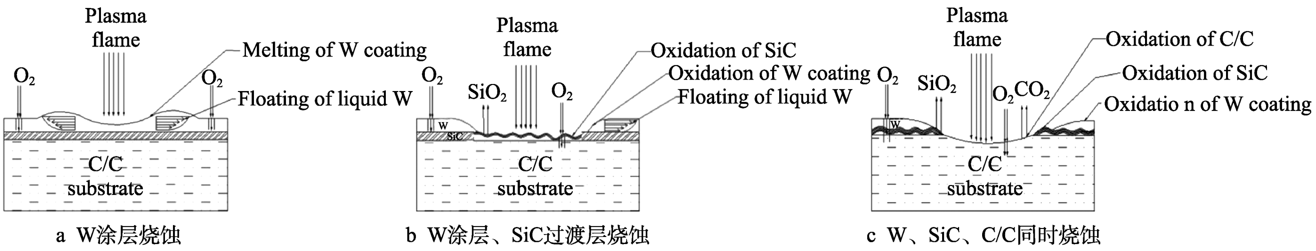


图 13　W-SiC-C/C 烧蚀机理

Fig.13 Ablation schematic of W-SiC-C/C: a) ablation of W; b) ablation of W, SiC; c) ablation of W, SiC, C/C

气流吹出试样表面，此过程为等离子焰流机械剥蚀。W 涂层的熔化、挥发（见式(3)），吸收了等离子焰流大量的热，降低了 C/C 基体的温度，产生类似于“发汗冷却”的作用。同时，熔融态 W 与氧接触后，反应生成 WO_3，发生热化学烧蚀，见式(4)、(5)。W 涂层的氧化，消耗了可能进入试样中的氧，减少了氧对 C/C 基体的热化学烧蚀。因此，W 涂层的熔融吸热、氧化耗氧减缓了 C/C 基体氧化反应的进程，从而有效保护了基体。

如图 13b 所示，随着温度的升高，达到 1073 K 后，在氧气通过裂纹、孔洞进入过渡层时，开始出现氧化现象，生成 SiO_2，并转变熔融态，见式(6)、(7)。熔融态物质不仅可阻止外界环境中的氧向基体扩散，而且缓解了 C/C 基体与 W 涂层之间因线膨胀系数不匹配而产生的热应力及热喷涂过程可能残余的应力。当温度超过 1873 K 后，熔融态 SiO_2 吸热气化挥发，见式(8)。

如图 13c 所示，当中心区 W 涂层由于流动、氧化消耗后，SiC 过渡层随之迅速氧化，并挥发消耗，也可能存在极少量 SiC 过渡层的热分解（分解温度约 3000 K），见式(9)。分解后的 Si 可与基体 C 发生反应，Si 与 W 也可反应形成 W-Si 共熔体，参与到涂层的烧蚀过程。随着烧蚀时间的增加，涂层的消耗由中心区向外围扩展。中心区 C/C 基体表面出现裸露后，基体进入快速的 C/C 热化学烧蚀模式，产生大量的 CO_2、CO 气体，加速了对过渡区、边缘区涂层的破坏，涂层抗烧蚀防护作用快速失效。

W-SiC-C/C 材料等离子烧蚀过程可能存在化学反应见式(3)—(9)。

$$W(s)=W(l,g) \tag{3}$$

$$W(s)+3/2O_2(g)=WO_3(s) \tag{4}$$

$$W(l)+3/2O_2(g)=WO_3(s) \tag{5}$$

$$SiC(s)+2O_2(g)=SiO_2(l)+CO_2(g) \tag{6}$$

$$SiC(s)+3/2O_2(g)=SiO_2(l)+CO(g) \tag{7}$$

$$SiO_2(l)=SiO_2(g) \tag{8}$$

$$SiC(s)=Si(g)+C(g) \tag{9}$$

3　结论

1）采用 IPS 工艺，以 CVD SiC 为过渡层，在 C/C 材料表面制备了界面结合良好的 W 涂层，涂层主要为层状柱状晶结构。

2）以 200 kW 超大功率等离子高温、高热流火焰，考核了所制备的 W-SiC-C/C 复合材料的烧蚀性能。结果表明，以 SiC 为过渡层，300 μm W 涂层在烧蚀≤10 s 时，对 C/C 基体起到了较好的保护作用；当烧蚀≥15 s 时，防护作用基本失效。

3）W 涂层熔融吸热降低了基体温度，氧化反应消耗了进入材料内部的氧，减轻了基体的热化学烧蚀。过渡层 SiC 氧化，形成了熔融态 SiO_2，缓解了涂层的热应力，且阻挡氧向基体内部扩散。

参考文献：

[1] BUCKLEY J D. Carbon-Carbon, an Overview[J]. Ceramic Bulletin, 1988, 67: 364-368.

[2] BERDOYES M. Snecma Propulsion Solide Advanced Technology SRM Nozzles. History and Future[C]//42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. Sacramento, California. Reston, Virginia: AIAA, 2006: 4596.

[3] 苏君明, 周绍建, 薛宁娟, 等. 喷管热环境对碳基材料喉衬烧蚀率的影响[J]. 新型炭材料, 2018, 33(5): 442-448.
SU Jun-ming, ZHOU Shao-jian, XUE Ning-juan, et al. Effect of Nozzle Thermal Environment on the Ablation Rate of the Throat Inserts of Solid Rocket Motors[J]. New Carbon Materials, 2018, 33(5): 442-448.

[4] 王立武, 田维平, 郭运强, 等. 固体火箭发动机喷管喉衬烧蚀研究进展[J]. 固体火箭技术, 2019, 42(2): 135-142, 148.
WANG Li-wu, TIAN Wei-ping, GUO Yun-qiang, et al. Progress on Nozzle Throat Erosion in Solid Rocket Motor [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2019, 42(2): 135-142, 148.

[5] HE Qin-chuan, LI He-jun, LU Jin-hua, et al. Oxidation Behavior of Co-Deposited ZrC Modified C/C Composites Prepared by Chemical Liquid-Vapor Infiltration Process [J]. Vacuum, 2017, 142: 154-163.

[6] WANG Ya-lei, XIONG Xiang, LI Guo-dong, et al. Ablation Behavior of HfC Protective Coatings for Carbon/Carbon Composites in an Oxyacetylene Combustion Flame[J]. Corrosion Science, 2012, 65: 549-555.

[7] LIU Yue, FU Qian-gang, ZHANG Jia-ping, et al. Erosion Resistance of C/C-SiC-ZrB_2 Composites Exposed to

Oxyacetylene Torch[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(15): 3815-3821.
[8] 张强, 崔红, 朱阳, 等. ZrB_2-SiC 复相陶瓷涂层制备及其保护 C/C-SiC 复合材料性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(3): 640-646.
ZHANG Qiang, CUI Hong, ZHU Yang, et al. Preparation and Properties of ZrB_2-SiC Compound Ceramic Coating for C/C-SiC Composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(3): 640-646.
[9] 葛毅成, 彭可, 杨琳, 等. C/C-Cu 复合材料表面等离子喷涂钨涂层[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2010, 15(2): 136-140.
GE Yi-cheng, PENG Ke, YANG Lin, et al. Coating Tungsten on C/C-Cu Composites Surface by Plasma Spraying[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2010, 15(2): 136-140.
[10] YANG Yang, ZHAO Chun, GONG Qiao-juan, et al. Ablation Resistance under Different Heat Fluxes of HFC-ZrC-SiC Multiphase Coating Prepared by Supersonic Atmospheric Plasma Spraying for C/C Composites[J]. Journal of the Korean Ceramic Society, 2020, 57(2): 152-160.
[11] 李贺军, 史小红, 沈庆凉, 等. 国内 C/C 复合材料研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 2142-2154.
LI He-jun, SHI Xiao-hong, SHEN Qing-liang, et al. Research and Development of C/C Composites in China [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 2142-2154.
[12] ŞAHIN Y. Recent Progress in Processing of Tungsten Heavy Alloys[J]. Journal of Powder Technology, 2014, 2014: 764306.
[13] KIRAN U R, PANCHAL A, SANKARANARAYANA M, et al. Effect of Alloying Addition and Microstructural Parameters on Mechanical Properties of 93% Tungsten Heavy Alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 640: 82-90.
[14] 吴玉程. 面向等离子体 W 材料改善韧性的方法与机制[J]. 金属学报, 2019, 55(2): 171-180.
WU Yu-cheng. The Routes and Mechanism of Plasma Facing Tungsten Materials to Improve Ductility[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2019, 55(2): 171-180.
[15] 种法力, 陈勇, 于福文, 等. 钨基面对等离子体材料的制备和性能[J]. 材料科学与工程学报, 2019, 37(6): 986-990.
CHONG Fa-li, CHEN Yong, YU Fu-wen, et al. Fabrication of Tungsten as Plasma Facing Material[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2019, 37(6): 986-990.
[16] GUO Ling-jun, PENG Jian, GUO Chen, et al. Ablation Performance of Supersonic Atmosphere Plasma Sprayed Tungsten Coating under Oxyacetylene Torch and Plasma Torch[J]. Vacuum, 2017, 143: 262-270.
[17] WANG Fan, LUO Guang-nan, HUANG Jian-jun. Properties of Active Water Cooling Atmospheric Plasma Spraying Tungsten Coating[J]. Journal of Fusion Energy, 2018, 37(4): 187-192.
[18] LIU Xiang, ZHANG Fu, TAO Shun-yan, et al. Research and Development of Plasma Sprayed Tungsten Coating on Graphite and Copper Substrates[J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 363-365: 1299-1303.
[19] MAIER H, LUTHIN J, BALDEN M, et al. Development of Tungsten Coated First Wall and High Heat Flux Components for Application in ASDEX Upgrade[J]. Journal of Nuclear Materials, 2002, 307-311: 116-120.
[20] 张福林, 王旋, 宋凯强, 等. 化学气相沉积钨涂层的研究现状与进展[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 141-148.
ZHANG Fu-lin, WANG Xuan, SONG Kai-qiang, et al. Research Status and Development of Chemical Vapor Deposition Tungsten Coating[J]. Surface Technology, 2020, 49(9): 141-148.
[21] RUSET C, GRIGORE E, MUNTEANU I, et al. Industrial Scale 10 μm W Coating of CFC Tiles for ITER-like Wall Project at JET[J]. Fusion Engineering and Design, 2009, 84(7-11): 1662-1665.
[22] ZHOU Zhe, WANG Yuan, GONG Jie-ming, et al. Ablation Resistance of C/C Composites with Atmospheric Plasma-Sprayed W Coating[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2016, 25(8): 1657-1665.
[23] 许承海, 孟松鹤, 白光辉, 等. 多向编织炭/炭复合材料烧蚀/侵蚀特性研究[J]. 固体火箭技术，2011，34(6): 772-776.
XU Cheng-hai, MENG Song-he, BAI Guang-hui, et al. Investigation on Ablation/Erosion of 5D Carbon/Carbon Composites[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2011, 34(6): 772-776.
[24] 王德文, 杨月诚, 查柏林, 等. 炭-炭复合材料耐高温和高速粒子烧蚀/侵蚀研究[J]. 弹箭与制导学报，2013(1): 132-134.
WANG De-wen, YANG Yue-cheng, ZHA Bo-lin, et al. The Study on Antiablative Property of C/C Composites[J]. Journal of Projectiles, Rockets, Missiles and Guidance, 2013(1): 132-134.
[25] CHEN Bo, ZHANG Li-tong, CHENG Lai-fei, et al. Ablation of Pierced C/C Composite Nozzles in an Oxygen/Ethanol Combustion Gas Generator[J]. Carbon, 2009, 47(3): 545-550.
[26] HAN Wei, LIU Min, DENG Chun-ming, et al. Ablation Resistance of APS Sprayed Mullite/ZrB_2-$MoSi_2$ Coating for Carbon/Carbon Composites[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(4): 1043-1048.
[27] ZHA B L, SU Q D, SHI Y A, et al. Study on Plasma Ablation Behavior of C/C Composite Materials under Particle Erosion[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 423: 012094.
[28] 陈英博, 李红, 孙乐, 等. C/C-Cu 复合材料等离子体烧蚀性能[J]. 复合材料学报, 2014, 31(5): 1238-1243.
CHEN Ying-bo, LI Hong, SUN Le, et al. Plasma Ablation Properties of C/C-Cu Composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(5): 1238-1243.

（下转第 305 页）