

SiC-Al₂O₃-SiO₂ 复合陶瓷涂层组织结构 及抗烧蚀性能研究

孙世杰, 马壮, 柳彦博, 刘玲, 高丽红, 朱时珍

(北京理工大学, 北京 100081)

摘 要: **目的** 提高 C/C 复合材料的抗氧化性能。**方法** 采用大气等离子喷涂在 C/C 复合材料表面制备 SiC-Al₂O₃-SiO₂ (SAS) 复合陶瓷涂层, 并选用氧-乙炔在 1500 °C 对涂层进行抗氧化烧蚀性能考核。利用 XRD、SEM、EDS 等检测分析手段, 对团聚粉末和球化粉末以及烧蚀前后涂层的成分及组织进行检测。**结果** 经过等离子球化处理后, 三种粉末流动性为 90 s/50 g 左右, 粉末松装密度为 1 g/cm³ 左右。与团聚的 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 粉末相比, 粉末流动性提升了 20% 左右, 松装密度提高了 20%, 更加适宜等离子喷涂工艺。采用球化处理 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 粉体制备得到的涂层组织明显优于采用团聚粉体制备的涂层, 涂层致密区域明显增大, 内部缺陷数量和尺寸减少。在 1500 °C 烧蚀 600 s 后, SiC-36%Al₂O₃-4%SiO₂ 涂层具有最佳的抗烧蚀效果, 涂层整体完整, 质量烧蚀率为 1.62×10⁻⁴ g/s。**结论** SiC-Al₂O₃-SiO₂ 体系解决了等离子喷涂制备 SiC 涂层过程中沉积率低、SiC 分解的问题。SiC-Al₂O₃-SiO₂ 涂层具有良好的抗氧化烧蚀效果, 烧蚀过程中 SiO₂ 和 Al₂O₃ 形成的莫来石相具有良好的高温稳定性、抗热震性以及较低的热膨胀率和氧扩散率, 可以进一步提高涂层的抗氧化烧蚀效果。

关键词: SiC-Al₂O₃-SiO₂ 复合陶瓷涂层; 大气等离子喷涂; 氧乙炔; 抗氧化烧蚀; 莫来石

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)04-0040-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.04.006

Microstructures and Anti-ablation Properties of SiC-Al₂O₃-SiO₂ Composite Ceramic Coatings

SUN Shi-jie, MA Zhuang, LIU Yan-bo, LIU Ling, GAO Li-hong, ZHU Shi-zhen

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the oxidation resistance of C/C composites. SiC-Al₂O₃-SiO₂ (SAS) composite coatings were prepared on the surface of C/C composites by atmospheric plasma spraying, and oxyacetylene test was proceeded at 1500 °C to evaluate the anti-ablation performance. XRD, SEM, EDX and other detection methods were used to detect the agglomerated powders, plasma spheroidized powders and the composition and structure of the coating before and after ablation. After plasma spheroidization, the fluidity of three powders was about 90 s/50 g. Compared with the agglomerated SiC-Al₂O₃-SiO₂ powder, the powder fluidity was improved by about 20%, and the normal density was increased by 20%, which was more suit-

收稿日期: 2018-12-21; 修订日期: 2019-02-15

Received: 2018-12-21; Revised: 2019-02-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51772027)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51772027)

作者简介: 孙世杰 (1991—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: SUN Shi-jie (1991—), Male, Ph. D., Research focus: surface engineering.

通讯作者: 马壮 (1974—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程。邮箱: hstrong929@bit.edu.cn

Corresponding author: MA Zhuang (1974—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering. E-mail: hstrong929@bit.edu.cn

able for the APS process. The microstructure and compactness of the coating prepared by plasma spheroidized SiC-Al₂O₃-SiO₂ powder were obviously better than those prepared by agglomerated powder. After ablation for 600 s at 1500 °C, SiC-36%Al₂O₃-4%SiO₂ coating had the best anti-ablative effect in the group. The coating was intact and the mass ablation rate was 1.62×10^{-4} g/s. The SiC-Al₂O₃-SiO₂ system solves the problem of low deposition rate and decomposition of SiC when preparing SiC coating by plasma spraying. SiC-Al₂O₃-SiO₂ coating has good anti-oxidation ablation effect. SiO₂ and Al₂O₃ form mullite phase during ablation, which has good high temperature stability, thermal shock resistance, low thermal expansion rate and oxygen diffusion, which can further improve the anti-oxidation ablation effect of the coating.

KEY WORDS: SiC-Al₂O₃-SiO₂ coating; atmosphere plasma spraying; oxyacetylene test; anti-ablation; mullite

C/C 由于自身优异的高温力学性能而被广泛应用于高超速飞行器中^[1-3]。然而在高于 723 K 以及富氧环境下, C/C 极易与氧气反应, 引起材料力学性能下降, 造成 C/C 零部件失效, 因此急需提升 C/C 基体的高温抗氧化性能。目前, 主要的工艺手段有 C/C 基体改性和表面涂层技术^[4]。相比于基体改性技术, 表面涂层技术对于 C/C 的损伤程度更低, 几乎不影响 C/C 材料的力学性能, 可以更有效地保证 C/C 作为结构材料的优势, 因而受到广泛关注。其中超高温复合陶瓷涂层由于在高温氧化环境下能够保持稳定高效的抗氧化烧蚀作用, 目前已经成为 C/C 的一个有效防护手段^[5,6]。但是由于超高温陶瓷基涂层的热膨胀系数远远大于 C/C 基体的热膨胀系数, 导致涂层极容易在升温或冷却过程中发生开裂或剥落现象。因此, 解决超高温复合陶瓷涂层与 C/C 基体间热失配问题成为目前 C/C 表面涂层防护迫切需要解决的难题。

SiC 由于具有高的热导率、低的热膨胀系数、优良的抗震性、良好的化学稳定性和蠕变性能、与 C/C 相容性好等特点, 被广泛应用于超高温复合陶瓷涂层与 C/C 基体间的过渡层材料^[7,8]。目前, 主要的 SiC 涂层制备工艺包括: 刷涂浆料、包埋、化学气相沉积等。其中, 刷涂浆料技术是将原料粉和溶剂搅拌配制成浆料, 然后人工将浆料涂覆在基体表面, 通过热处理工艺制备得到 SiC 涂层。刷涂经济高效, 但是刷涂制得的涂层组织结构不均匀, 含有大量缺陷, 存在结合强度较低等问题^[9]。包埋技术工艺操作简单, 可以用于复杂小零件的涂层制备, 但是包埋制备得到的涂层容易发生成分不均匀, 涂层中孔洞等缺陷较多^[10,11]。化学气相沉积技术作为一种连续反应工艺和成熟的制备工艺, 被广泛应用于制备致密均匀的涂层, 但在涂层冷却阶段容易产生裂纹^[12]。

等离子喷涂技术适用各种金属、陶瓷等材料的涂层制备, 涂层性能优异^[13,14]。但是, 由于 SiC 在喷涂过程中极易发生高温分解, 无法直接利用等离子喷涂制备致密的 SiC 涂层。目前关于等离子喷涂 SiC 涂层的研究报道很少。本文选取了具有良好化学稳定性和低氧扩散系数的 Al₂O₃ 和 SiO₂ 与 SiC 进行复合, 希望形成 Al₂O₃ 和 SiO₂ 对 SiC 的包覆效果, 避免 SiC 粉体在等离子射流中发生分解, 使利用等离子喷涂工艺制

备 Al₂O₃ 和 SiO₂ 改性 SiC 基涂层成为可能。

文中采用等离子球化方法对 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 复合团聚粉体进行球化处理, 利用大气等离子喷涂技术在 C/C 基体表面制备 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 涂层, 并采用氧-乙炔火焰对涂层进行抗烧蚀性能考核。研究了 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 粉末等离子球化致密化机理以及 Al₂O₃ 和 SiO₂ 对 SiC 的包覆效应; 对不同 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 涂层微观组织进行了对比; 分析了烧蚀过程中 SiC、Al₂O₃ 和 SiO₂ 微观结构以及物相演变及抗烧蚀机理。

1 试验

原料粉为 SiC (0.5~2 μm, 北京中金研新材料科技有限公司)、Al₂O₃ 和 SiO₂ (1~3 μm, 北京中金研新材料科技有限公司)。基体为二维编织 C/C 材料 (φ 25.4 mm×6 mm, 九华碳素高科有限公司)。按照表 1 的粉末成分 (体积分数, 全文同) 配比, 将三种原料粉末、去离子水和 SL8360 高温胶进行混合球磨, 浆料固含量为 35% (质量分数), 球磨 3 h 以使浆料中各类成分分布均匀。球磨结束后, 立即对浆料进行喷雾造粒。采用 LOL-8 型造粒机制备 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 团聚粉末, 具体喷雾造粒 (SD) 参数如表 2 所示。

采用等离子球化方法 (PS) 对粒径范围为 30~80 μm 的 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 复合粉末进行球化处理, 通过机械手调整等离子喷枪位置, 使其枪口垂直正对一个装有去离子水的容器。团聚粉末经过等离子射流高温区域后, 在去离子水中进行冷却以及沉淀。在鼓风烘箱中以 100 °C 的温度烘烤 24 h, 得到干燥球化粉体。球化过程中, 等离子喷枪配以自主研发的惰性气体保护罩, 防止粉体氧化。相关球化参数如表 3 所示。

采用 SG100 喷枪在 C/C 基体表面制备 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 抗烧蚀涂层, 相关工艺参数如表 4 所示。喷涂前对 C/C 基体表面进行喷砂预处理。为了探究等离子喷涂过程中 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 球化粉体的特征状态, 设计进行了单颗粒撞击实验。采用红外测温仪辅助氧-乙炔火焰对 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 复合陶瓷涂层进行 1500 °C 下 600 s 抗烧蚀考核试验。

采用 X 射线衍射分析仪 (XRD) 对球化前后 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 粉末和相应的涂层进行物相检测。采

用 S-4800 扫描电子显微镜以及能谱仪对所制备的 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 复合粉体和涂层进行表面、截面微观形貌以及元素分布表征。采用霍尔流量计检测球化前后粉末的流动性和松装密度。采用 FB223 电子分析天平对烧蚀前后的试样进行称量。

表 1 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 粉体成分配比
Tab.1 Compositions of SiC-Al₂O₃-SiO₂ powders

Group	SiC/%	Al ₂ O ₃ /%	SiO ₂ /%
SAS1	60	36	4
SAS2	60	28	12
SAS3	60	20	20

表 2 喷雾干燥工艺参数
Tab.2 Parameters of spray drying

Content	Parameters
SL8360 glue	30%
Inlet temperature/°C	330
Outlet temperature/°C	120
Feed pump rate/(r·min ⁻¹)	33
Atomizer rotary rate/Hz	45

表 3 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 团聚粉体等离子球化参数
Tab.3 Parameters of plasma spheroidization of SiC-Al₂O₃-SiO₂ agglomerated powders

Content	Parameters
Spraying current/A	950
Primary gas Ar/(m ³ ·s ⁻¹)	0.03775
Second gas He/(m ³ ·s ⁻¹)	0.02359
Carrier gas Ar/(m ³ ·s ⁻¹)	0.0047
Rotary rate/(r·min ⁻¹)	2

表 4 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 大气等离子喷涂工艺参数
Tab.4 Parameters for preparing SiC-Al₂O₃-SiO₂ coating by APS

Content	Parameters
Spraying current/A	950
Primary gas Ar/(m ³ ·s ⁻¹)	0.3775
Second gas He/(m ³ ·s ⁻¹)	0.2359
Carrier gas Ar/(m ³ ·s ⁻¹)	0.0142
Rotary rate/(r·min ⁻¹)	3
Distance/mm	65

2 结果与分析

2.1 团聚粉的组织形貌特征

图 1 是经过喷雾造粒后 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 团聚粉末的表面和截面形貌。可以看出, 三种成分配比的 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 团聚颗粒呈现球形及近球形, 表面致密、无裂纹, 三种组元颗粒均匀分布, 颗粒与颗粒之间搭接紧密, 存在少量因水分蒸发产生的细小孔洞 (<1 μm)。

通过对三种团聚粉末截面的观察 (图 1d~1f) 发现, 颗粒截面基本呈圆形, 无明显凸起与凹陷, 大尺寸的颗粒 (1~3 μm) 为 Al₂O₃ 和 SiO₂, 被亚微米级的 SiC 颗粒紧密地包围, 颗粒之间的缝隙被高温胶紧密填充, 三种组元呈现总体均匀、局部集中分布, 随机交错机械结合, 颗粒致密度较高。粉体内部存在的小孔隙以及界面间隙等缺陷, 主要是在喷雾造粒过程中, 浆料经过雾化盘后成为雾滴, 雾滴中局部区域水分含量不均匀, 水分蒸发后一些富水区域转变为孔

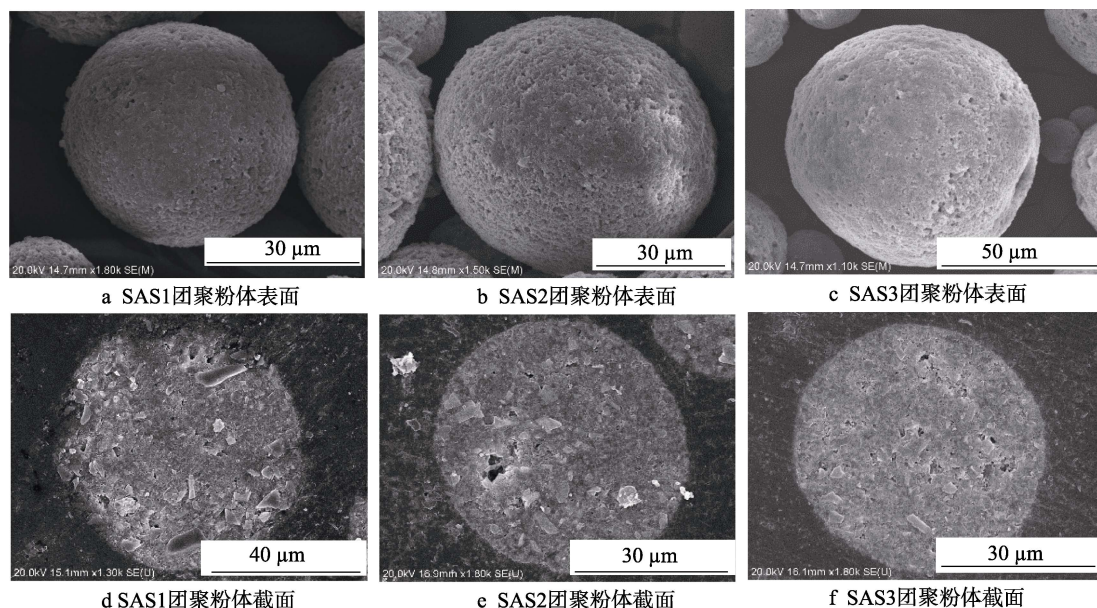


图 1 喷雾造粒后 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 团聚粉体表面和截面的微观形貌

Fig.1 SEM morphology of the surface (a) (b) (c) and cross-section (d) (e) (f) of aggregated SiC-Al₂O₃-SiO₂ powders

洞。另外，在对样品进行砂纸打磨以及抛光过程中，一些颗粒由于结合较差，发生剥落，形成孔洞。三种团聚粉体流动性以及松装密度如表 5 所示，其中粉末流动性用 50 g 粉体流过霍尔流量计的时间来表征。

表 5 球化前后 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 粉体的流动性以及松装密度对比

Powder	Fluidity/(s/50 g)		Apparent density/(g·cm ⁻³)	
	SD	PS	SD	PS
SAS1	106	85	0.84	1.01
SAS2	118	92	0.83	1.02
SAS3	113	92	0.83	0.99

2.2 球化粉的组织形貌特征

经过等离子球化后，三种 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 粉末的表面以及截面形貌如图 2 所示。观察三种 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 球化粉末的表面发现，经过等离子球化处理后，粉体球形度明显增加，表面致密，有明显的熔化再凝固特征，颗粒与颗粒间的结合方式由简单的机械结合转变为冶金结合，粉体表面的孔隙等缺陷明显减少，粉体强度得到很大提升。球化后粉体表面出现明显的低熔点的 Al₂O₃ 以及 SiO₂ 熔融组织，分布于颗粒间隙位置或团聚粉体缺陷处，与颗粒之间紧密结合。该低熔点组织在高温下处于液态，迁移封填了大量的缺陷，并且实现了对 SiC 等颗粒的包裹。在表面张力的

作用下，冷却阶段时，低熔点熔融相中的未熔颗粒发生微调，增加了颗粒与颗粒间的匹配度，消除了大量形貌失配形成的缺陷。

图 2d—2f 为三种 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 球化粉末的截面形貌。与团聚粉体相比，粉体内部呈密实的整体，致密度明显提升，缺陷数量明显降低。SAS1 球化粉体截面的 EDS 检测结果如图 3 所示。经过球化处理后，粉体截面中各元素分布存在不均匀现象，形成了 Al₂O₃ 和 SiO₂ 对 SiC 的包覆效果。因球化工艺对团聚粉有熔融再凝固作用，使得在球化加热过程中，较低熔点的 Al₂O₃ 和 SiO₂ 发生熔融，填充到团聚粉体内部缺陷处以及 SiC 颗粒周围。一方面降低了粉体内部孔隙率，使得球形度以及粉体密度进一步提升；另一方面形成 Al₂O₃ 和 SiO₂ 对 SiC 的包覆，减缓了在后续涂层制备过程中 SiC 的分解。

与团聚粉体相比（表 5），经过等离子球化处理后，三种成分的球化粉末的流动性以及松装密度都增加了 20% 左右。因此，球化粉体拥有更加优异的等离子喷涂适用性，更容易形成致密的涂层。相比较 SAS2 和 SAS3 球化粉体，SAS1 粉体在球化后表现出最佳的球化效果，粉体内部密实，缺陷明显降低。

SAS1 团聚粉及球化粉的 XRD 图谱如图 4 所示。可以发现，球化之后，SiC 和 Al₂O₃ 仍然是复合粉体的主相，但是 Al₂O₃ 的峰强减弱，这主要是因为熔融的 Al₂O₃ 进入去离子水中快速冷却，呈非晶态。SiO₂ 在球化前后均为非晶态，因此无明显特征峰存在。

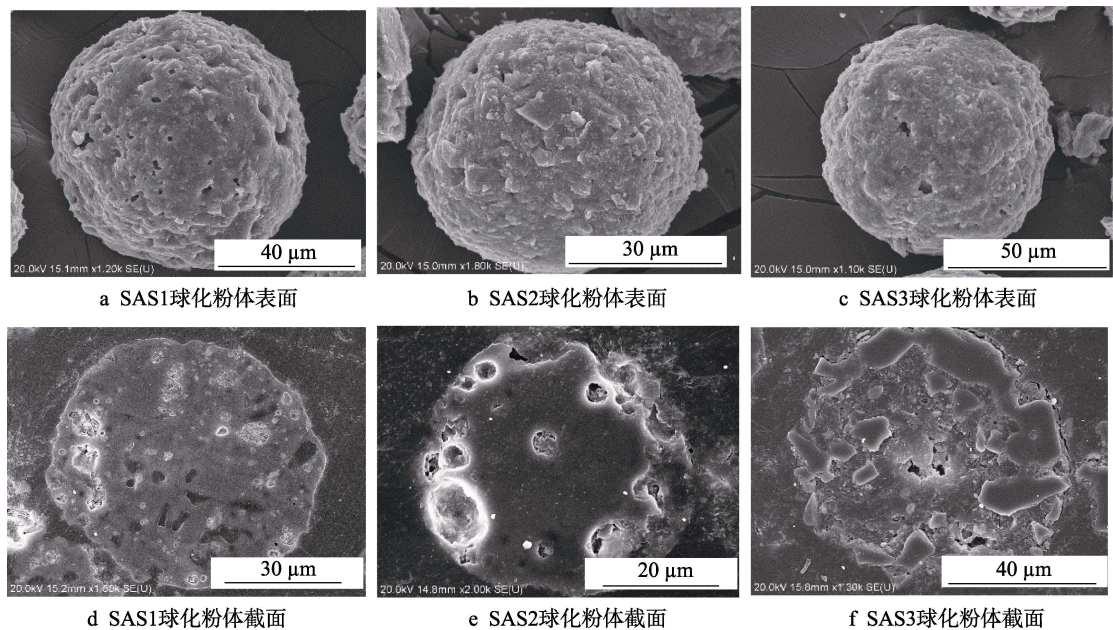


图 2 等离子球化后 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 团聚粉体表面以及截面的微观形貌
Fig.2 SEM morphology of the surface (a, b, c) and cross-section (d, e, f) of plasma spheroidized SiC-Al₂O₃-SiO₂ powders

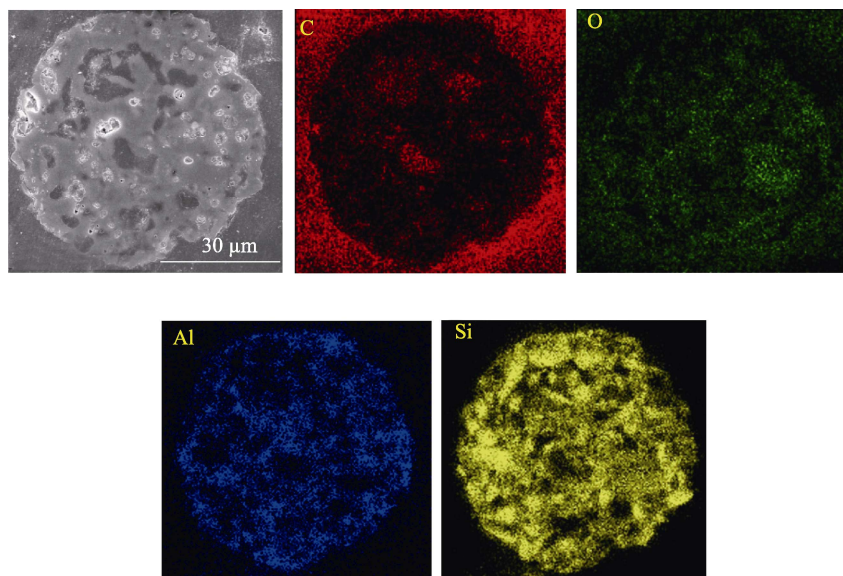


图3 球化SAS1粉体截面元素面分布

Fig.3 Element mapping on cross-section of plasma spheroidized SAS1 powder

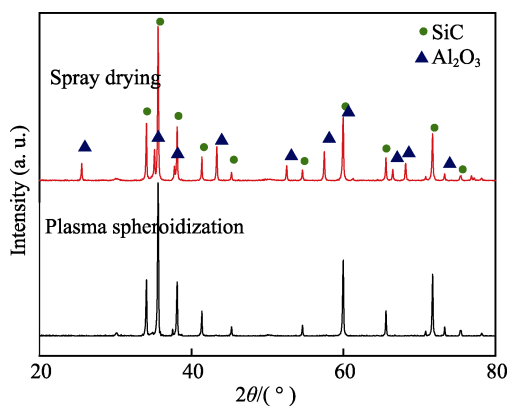


图4 等离子球化处理前后SAS1粉体的XRD图谱

Fig.4 XRD patterns of SAS1 powder before and after plasma spheroidization

2.3 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 涂层形貌特征

图5为使用团聚粉体和球化粉体制备的涂层截面整体形貌。对于团聚粉体和球化粉体,涂层的致密度都随着SiO₂含量的增长而下降。这主要是因为SiO₂在喷涂的高温过程中蒸汽压较高,易发生挥发,不利于涂层的致密化。从球化前后的粉末形成的涂层效果来看,团聚粉末制备的涂层厚度不均匀,而球化粉末制备的涂层厚度均匀一致。这是由于球化粉末流动性相较于团聚粉末有所提高,在喷涂过程中,粉末的传输以及熔化都更为均匀,表现为球化粉末形成的涂层厚度均匀一致。

进一步对比发现,球化粉体制备的涂层致密度有

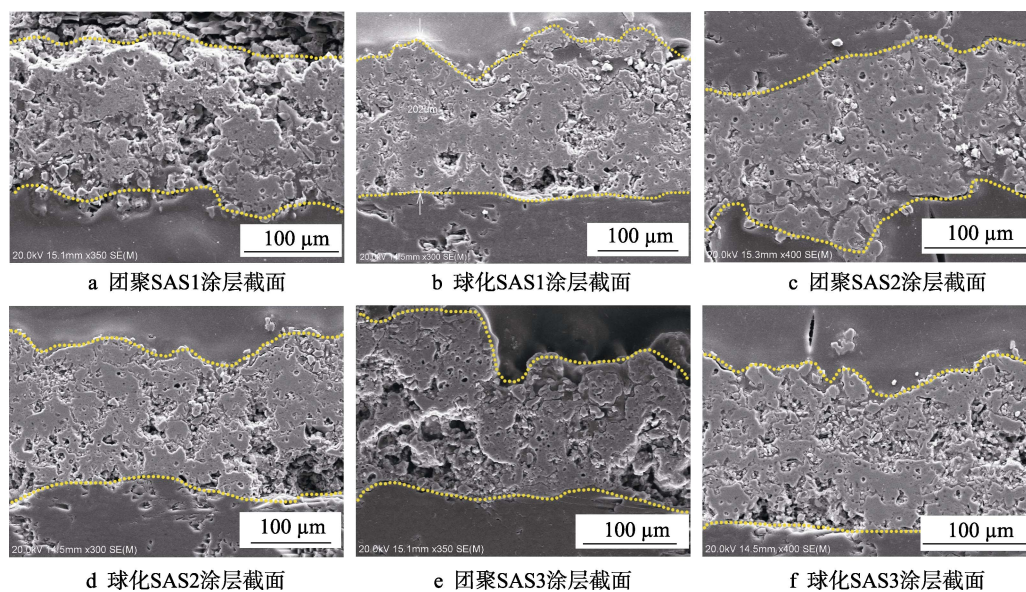


图5 团聚和球化SAS涂层的截面形貌

Fig.5 Cross-sectional morphologies of SAS_SD (a, c, e) and SAS_PS (b, d, f) coatings

明显提高,主要表现为致密区域显著增加,致密区域已经连接成为整体,缺陷的数量与尺寸减小。观察球化 SAS1 涂层中的疏松区发现,疏松区域主要是未熔化颗粒堆积而成(图 6a)。通过观察单个 SAS1_PS

粉体沉积形貌可以得出, SiC-Al₂O₃-SiO₂ 粉体经过等离子射流场加热和加速后,在沉积过程中出现熔化组织与未熔颗粒分离现象,造成中心区域出现未熔颗粒富集区,边缘为低熔点熔化组织的致密区。

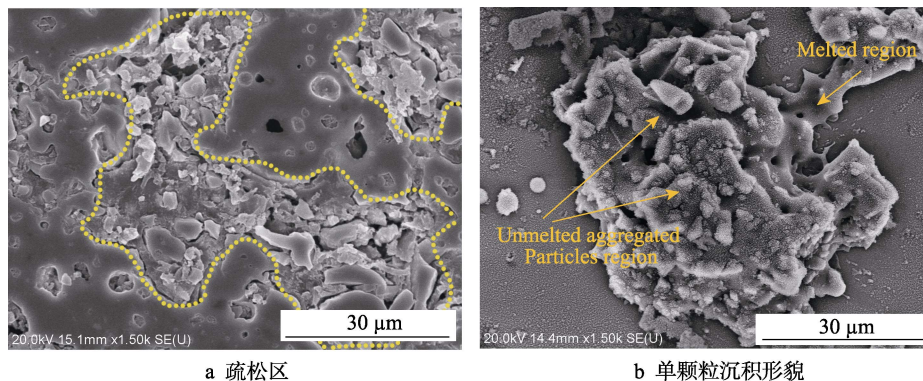


图 6 球化 SAS1 粉体制备涂层疏松区以及单颗粒沉积形貌图

Fig.6 Morphology of loose region of SAS_PS coatings (a) and single splat of SAS1_PS powder (b)

2.4 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 烧蚀形貌特征

对制备得到的几种涂层进行 1500 °C 下 600 s 烧蚀考核实验发现,团聚粉末形成的涂层都发生了失效崩裂,失去了对基体的防护效果。造成失效的主要原因是团聚粉末形成的涂层致密度较低,在高温作用下,氧气迅速通过涂层缺陷进入并氧化 C/C 基体,导致涂层剥落。相比较之下, SAS1_PS 涂层在烧蚀 600 s 后整体完好,质量烧蚀量最小。随着 SiO₂ 含量的进一步增加,涂层的高温稳定性下降。同时涂层在高温作用下软化,耐受气流冲刷性能下降,使得在 1500 °C 烧蚀 600 s 之后,球化 SAS3 涂层也发生了一定的剥落,但是并没有团聚粉末制备的涂层失效程度严重,因此喷涂前粉体球化过程有利于提高涂层的抗烧蚀性能。

图 7 为 SAS 涂层在烧蚀过程中的质量烧蚀速率-时间曲线图,可以看出,随着烧蚀时间的增长, SAS 涂层的质量烧蚀速率增加,在 500 s 之前为匀速增加,

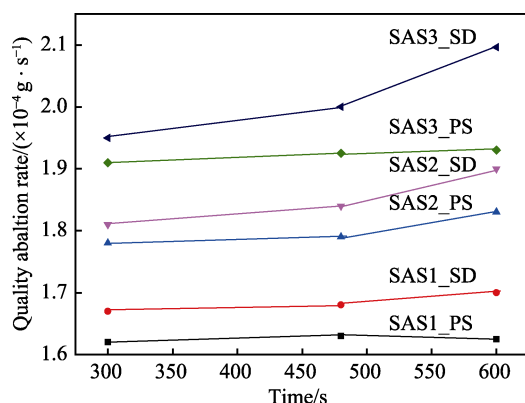


图 7 SAS 涂层在烧蚀考核中的质量烧蚀速率随时间的变化

Fig.7 Mass ablation rates of SAS coatings versus time during ablation assessment

在 500 s 之后为加速增加。这是因为随着时间的延长,烧蚀由初期的稳定烧蚀(涂层完好,均一)逐渐转变为失稳烧蚀(涂层局部剥落、失效),从而在质量烧蚀速率上表现为 300 s 时质量烧蚀速率较小,而在 500 s 之后质量烧蚀速率加速增加。

图 8 为团聚和球化粉体制备的涂层在烧蚀实验后烧蚀中心区表面形貌图。观察烧蚀后的涂层表面可以发现,涂层表面分布着因氧化物(低熔点、高蒸气压)气化所形成的圆形孔洞,而且 SAS_SD 涂层孔洞数量以及尺寸明显大于 SAS_PS 涂层。同时在相同的烧蚀时间下可以观察到,随着 SiO₂ 含量的增加,涂层的表面状态呈现孔洞增加的趋势,这是因为烧蚀过程中过量的 SiO₂ 会与 SiC 发生反应,生成 SiO 以及 CO 气体,造成涂层的失效^[15]。

图 9 为 1500 °C 烧蚀 600 s 后 SAS1_PS 涂层的截面形貌。烧蚀后, SAS1 涂层基本完全发生氧化,涂层内部致密化,未出现尺寸较大的疏松多孔区,但是疏松多孔区有明显贯通的趋势。对比烧蚀前涂层截面发现,涂层内部小尺寸的孔洞明显增多,分布均匀。如图 9b 所示,涂层中出现的孔洞,主要是由 SiC 被动氧化生成一些气体氧化产物造成的。

对烧蚀后 SAS1_PS 涂层表面进行 XRD 物相分析,并与烧蚀前的涂层的 XRD 谱图进行对比分析(如图 10 所示),结果表明,烧蚀后涂层中 SiC 相的衍射强度略有下降。这是由于烧蚀过程中部分 SiC 被氧化,氧化产物在 SiC 颗粒表面包裹着几个微米厚度的氧化物膜层,因此表现为烧蚀后 SiC 的峰强降低。

还可以观察到,烧蚀后 Al₂O₃ 的衍射峰消失,出现了新相莫来石(2Al₂O₃·3SiO₂)的衍射峰。通过 Al₂O₃-SiO₂ 相图可知, Al₂O₃ 和 SiO₂ 在高温、长时间反应后会形成莫来石相,在烧蚀过程中,涂层表面温度较高,局部温度甚至可达 1600 °C,且温度场稳定,

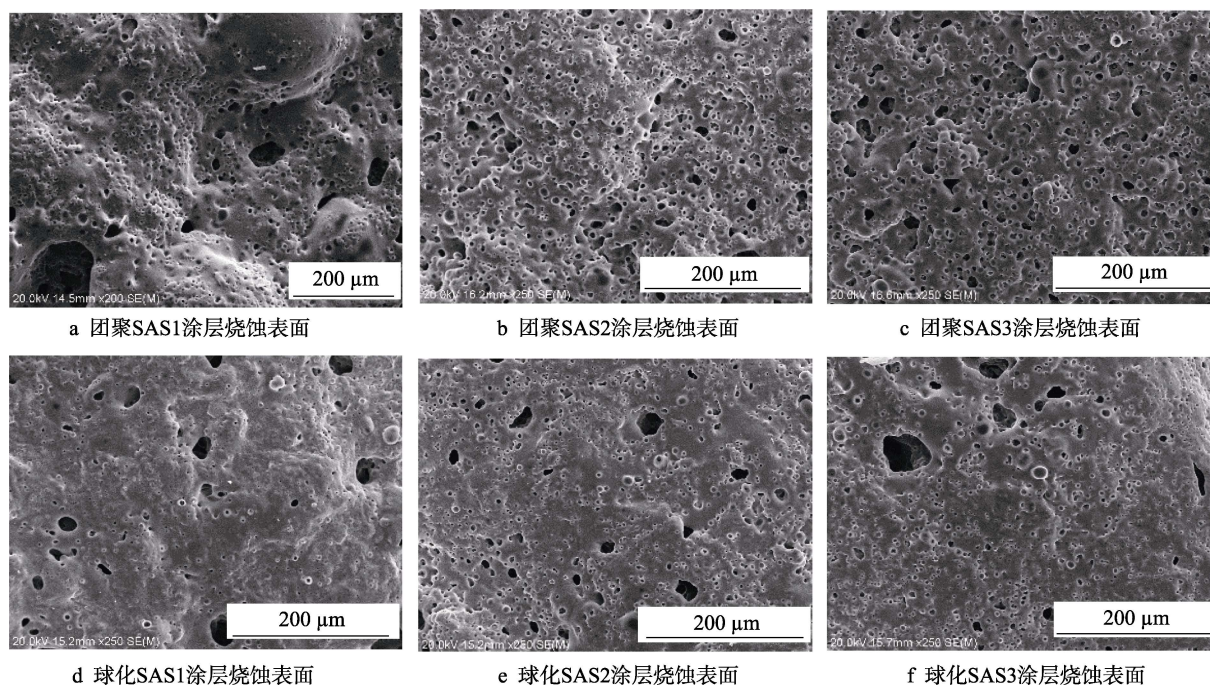


图8 团聚和球化粉体制备的涂层在烧蚀实验后烧蚀中心区形貌图

Fig.8 SEM morphology of the surface of SAS_SD (a) (b) (c) and SAS_PS (d) (e) (f) coatings in the ablation center after ablation test

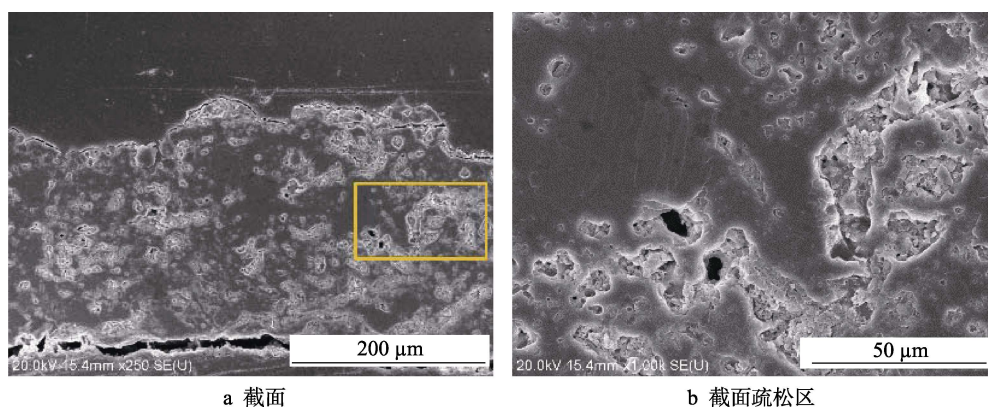


图9 SAS1_PS 涂层烧蚀后截面形貌

Fig.9 SEM morphology of the cross-section of SAS1_PS coating after ablation test: a) cross section, b) loose region

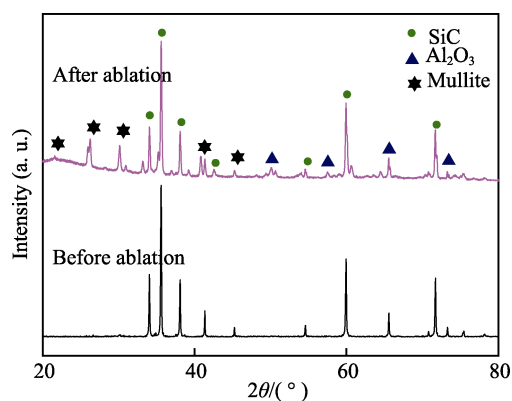


图10 SAS1_PS 涂层烧蚀前后 XRD 图谱

Fig.10 XRD patterns of SAS1_PS coating before and after ablation test

烧蚀一定时间后生成了莫来石相^[16]。在颗粒球化和喷涂过程中之所以没有形成莫来相,主要是因为颗粒被加热熔融是一个瞬时过程,且温度梯度过大,导致在球化粉末以及涂层制备过程中莫来石相来不及生成。莫来石相是 Al_2O_3 和 SiO_2 生成的中间相,具有良好的高温稳定性、抗热震性以及较低的热膨胀率和氧扩散率。莫来石相的形成可以在涂层中继续起到阻止氧气向内扩散的作用,进一步提升 SAS 涂层的抗氧化烧蚀效果。

3 结论

1) 通过喷雾造粒制备了三种成分的 $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 团聚粉体,粉体内部组元分布均匀,球形度较好。

经过等离子球化处理后,粉体内部孔洞等缺陷明显减少,粉末流动性以及松装密度都提高了 20% 左右,更加适宜于 APS 工艺。

2) SiC-Al₂O₃-SiO₂ 涂层体系解决了等离子喷涂制备 SiC 涂层过程中沉积率低、SiC 分解的问题。其中含 4% SiO₂ 以及 36% Al₂O₃ 的 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 涂层具有良好的致密性,缺陷的数量与尺寸最小。

3) SiC-Al₂O₃-SiO₂ 体系中, SiC-36 % Al₂O₃-4% SiO₂ 配比具有组内最佳的抗烧蚀效果,烧蚀考核后的涂层保持完整,未发生剥落,基体状态良好。烧蚀过程中, SiO₂ 和 Al₂O₃ 形成的莫来石相具有良好的高温稳定性、抗热震性以及较低的热膨胀率和氧扩散率,可以进一步提高 SiC-Al₂O₃-SiO₂ 涂层抗氧化烧蚀效果。

参考文献:

- [1] 李成功, 傅恒志, 于翹, 等. 航空航天材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002: 235-237.
LI Cheng-gong, FU Heng-zhi, YU Qiao, et al. Aerospace material[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2002: 235-237.
- [2] 袁海根, 曾金芳, 杨杰, 等. 防热抗烧蚀复合材料研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006, 4(1): 21-25.
YUAN Hai-gen, ZENG Jin-fang, YANG Jie, et al. Research progress of high temperature thermoprotective and ablation resistant composite materials[J]. Chemical propellants & polymeric materials, 2006, 4(1): 21-25.
- [3] WESTWOOD M E, WEBSTER J D, DAY R J, et al. Oxidation protection for carbon fiber composites[J]. Journal of materials science, 1996, 31(6): 1389-1397.
- [4] 李照谦, 李贺军, 曹翠微, 等. C/C 复合材料 ZrC/SiC 抗烧蚀涂层性能研究[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(1): 105-108.
LI Zhao-qian, LI He-jun, CAO Cui-wei, et al. Investigation on ablation characteristics of C/C composites with ZrC/SiC coating[J]. Journal of solid rocket technology, 2011, 34(1): 105-108.
- [5] ZHANG Y L, HU H, ZHANG P F, et al. SiC/ZrB₂-SiC-ZrC multilayer coating for carbon/carbon composites against ablation[J]. Surface & coatings technology, 2016, 300: 1-9.
- [6] SUN S J, MA Z, LIU Y B, et al. Induction plasma spheroidization of ZrB₂-SiC powders for plasma-spray coating[J]. Journal of the european ceramic society, 2018, 38: 3073-3082.
- [7] HU C, NIU Y R, LI H, et al. SiC coatings for carbon/carbon composites fabricated by vacuum plasma spraying technology[J]. Journal of thermal spray technology, 2012, 21(1): 16-22.
- [8] CHU Y H, FU Q G, LI H J, et al. SiC coating toughened by SiC nanowires to protect C/C composites against oxidation[J]. Ceramics international, 2012, 38: 189-194.
- [9] LI J, LUO R Y, CHEN Y P, et al. Oxidation behavior and kinetics of SiC/alumina-borosilicate coating for carbon-carbon composites[J]. Apply surface science, 2008, 255: 1967-1974.
- [10] HUANG J F, LIU M, WANG B, et al. SiC_n/SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites[J]. Carbon, 2009, 47: 1198-1201.
- [11] MEVREL R, DURET C, PICHOT R. Pack cementation processes[J]. Material science technology, 1986, 2: 201-206.
- [12] AOKIA T, HATTA H, HITOMI T, et al. SiC/C multi-layered coating contributing to the antioxidation of C/C composites and the suppression of through-thickness cracks in the layer[J]. Carbon, 2001, 39: 1477-1483.
- [13] 李行志, 胡树兵. 等离子喷涂的发展及其应用[J]. 湖北汽车工业学院学报, 2004, 18(2): 35-38.
LI Xing-zhi, HU Shu-bing. Application and development of plasma spraying[J]. Journal of Hubei Automotive Industries Institute, 2004, 18(2): 35-38.
- [14] 陈丽梅, 李强. 等离子喷涂技术现状及发展[J]. 热处理技术与装备, 2006, 27(1): 2-5.
CHEN Li-mei, LI Qiang. The present status and development of plasma spraying technology[J]. Heat treatment technology and equipment, 2006, 27(1): 2-5.
- [15] ZHOU S B, LI W J, HU P, et al. Ablation behavior of ZrB₂-SiC-ZrO₂ ceramic composites by means of the oxyacetylene torch[J]. Corrosion science, 2009, 51: 2071-2079.
- [16] ARAMAKI S, ROY R. Revised phase diagram for the system Al₂O₃-SiO₂[J]. Journal of the American ceramic society, 1962, 45: 229-242.