

引文格式: 张茂, 高勤琴, 魏燕, 等. HfC 涂层性能研究和制备工艺 [J]. 航空制造技术, 2022, 65(20): 103–110, 117.

ZHANG Mao, GAO Qinqin, WEI Yan, et al. Research on HfC coating performance and preparation process[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2022, 65(20): 103–110, 117.

HfC 涂层性能研究和制备工艺*

张茂, 高勤琴, 魏燕, 蔡宏中, 张贵学, 王献, 汪星强, 胡昌义

(昆明贵金属研究所稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

[摘要] 碳基复合材料(C/C、C/SiC)具有高比强度、高比模量、低密度、低热膨胀系数、耐腐蚀、耐热震的优良高温力学性能,被认为是最有前景的高温结构材料之一。但碳基复合材料一般在 500 °C 开始发生氧化,而且存在较大孔隙率,无法实现高压密封,这极大地限制了碳基复合材料应用前景。在高温高压气流冲刷环境下,超高温陶瓷基保护涂层可以有效地抑制碳基复合材料(C/C、C/SiC)中碳成分的降解,工件在极端环境下可以更加稳定地工作,延长使用寿命。其中碳化铪(HfC)的熔点高达 3890 °C,为已知单一化合物中熔点最高者,热导率仅为 5.6 W/(m·K),维氏硬度高达 26 GPa,耐烧蚀性好,同时还具有低导热系数、低氧扩散系数、低表面蒸汽压。作为火箭喷嘴和鼻锥等极端耐热部件的抗氧化烧蚀涂层已获得应用。综述了超高温陶瓷 HfC 涂层材料的研究背景、基本性质、制备工艺、抗氧化/烧蚀机理和热膨胀系数(CTE)失配问题,并指出了超高温陶瓷 HfC 涂层材料目前存在的挑战,同时对未来的发展趋势做出了展望。

关键词: 超高温陶瓷; 碳化铪(HfC); 制备工艺; 抗烧蚀机理; 热膨胀系数(CTE)

Research on HfC Coating Performance and Preparation Process

ZHANG Mao, GAO Qinqin, WEI Yan, CAI Hongzhong, ZHANG Guixue, WANG Xian,
WANG Xingqiang, HU Changyi

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

[ABSTRACT] Carbon-based composite materials (C/C, C/SiC) have high specific strength, high specific modulus, low density, low thermal expansion coefficient, corrosion resistance, thermal shock resistance, and are considered as one of the most promising high temperature structural materials. However, carbon-based composites generally begin to oxidize at 500 °C, and have large porosity, which cannot achieve high pressure sealing, which greatly limits the application prospects of carbon-based composites. Under the environment of high temperature and high pressure air scour, ultra high temperature ceramic base protective coating can effectively inhibit carbon composite material (C/C, C/SiC) in the degradation of carbon composition. The melting point of hafnium carbide (HfC) is as high as 3890 °C, which is the highest in the known single compound, the thermal conductivity is only 5.6 W/(m·K), Vickers hardness is as high as 26 GPa, good ablative resistance, but also has low thermal conductivity, low oxygen diffusion coefficient, low surface vapor pressure. Oxidation resistant ablative coatings have been used as extremely heat resistant components such as rocket nozzles and nose cones. In this paper, the research background, basic properties, preparation technology, ablation mechanism and coefficient of thermal expansion are summarized. The current challenges of ultra temperature ceramic HfC coatings are pointed out, and the development trend of ultra temperature ceramic HfC coatings is forecasted.

Keywords: Ultra temperature ceramic; Hafnium carbide (HfC); Preparation technology; Ablation mechanism;
Coefficient of thermal expansion (CTE)

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2022.20.103

* 基金项目: 云南省基础研究计划优秀青年项目(2019F1020); 云南省科技厅基础研究计划重点项目(202001AS070048)。

高温燃气阀门的主要作用是控制燃气流量、调节压力、改变流速流向及调节温度。高温燃气阀门工作环境极为恶劣：燃气强度超过 2300 °C，升温速率达 3000 °C/s，并伴随强烈的燃气冲刷和氧化环境。因此，高温燃气阀门（阀芯、喉衬）结构材料必须具备耐超高温、耐烧蚀、耐冲刷、抗热震、抗氧化、高温气体密封性、低导热率和轻质化等综合性能特点^[1]。目前，国内外使用或正在研发的喉衬和阀芯材料主要包括难熔金属（钨渗铜、钨铼合金）和碳基复合材料（C/C、C/SiC）等^[2]。难熔金属具有高熔点、耐高温的特性。钨渗铜也是使用较多的材料之一，难熔金属中钨的熔点最高，具有较好的抗氧化性和抗热震性，以及较强抗烧蚀和抗热冲刷能力。但钨渗铜材料在实际使用时，由于低熔点铜的熔化和蒸发，会导致阀门粘连和开关异常，并不适合作为阀门材料，限制了其发展与应用^[3]。铼具有独特的性能组合，是高温强度、耐磨、耐蚀应用环境中极有前途的候选材料。铼具有仅次于钨的高熔点（3180 °C），无塑-脆性转变温度，在高温和极冷热条件下均有很好的抗蠕变性能，适用于超高温和强热震工作环境^[4]。美国采用化学气相沉积法（CVD）制得的航天铼/铱液体火箭发动机工作温度达到 2200 °C，已实现在卫星上的飞行应用^[5]。铼的主要缺点是成本高和密度大（21.04 g/cm³），通过复合减量设计实现铼在超高温部件上的应用是值得探索的研究方向。碳基复合材料（C/C、C/SiC）具有高比强度、高比模量、低密度、低热膨胀系数、耐腐蚀、耐热震的优良高温力学性能，被认为是最有前景的高温结构材料之一^[6-8]。碳纤维的问世，使石墨能够以复合材料的形式继续发展。碳基复合材料主要包括 C/C 和 C/SiC 复合材料，是碳纤维增强碳基体材料，除具有石墨的优异性能外，相比石墨韧性更强，克服了石墨的裂纹敏感性，抗热震性好，且具有性能的可设计性。C/C 复合材料预制体有 2D、3D、4D、5D、7D 以至 11D、极向编织等^[9-10]。C/SiC 复合材料是近年来发展起来的一种新型超高温热结构陶瓷材料，C/SiC 复合材料以连续碳纤维为增强相，以碳化硅、石墨化的树脂作为基体，综合力学性能及致密化程度优于 C/C 复合材料^[11]。C/SiC 复合材料的使用温度为 1800~2000 °C，但密度仅为难熔金属合金（钨合金和铌合金）的 1/4~1/5、钨渗铜材料的 1/9；热导率仅为钨渗铜的 1/15，绝热性能大幅度提高，可大大简化或减少绝热结构，减轻消极重量^[12]。综上所述，石墨材料具有烧蚀性能好、可批量生产、成本低的特点。难熔金属材料具有熔点高、耐烧蚀、力学性能好特点。因此喉衬材料多使用石墨与难熔金属，部分使用了纤维增强树脂。未来的超高温材料的复合化和薄壁化是必然的发展趋势。国内经过多年的探索与尝试，在

碳基复合材料的制备工艺与应用领域取得了重大突破。其中上海大学、中南大学在 C/C 复合材料的研制过程中取得了显著进展；国防科技大学主导研发的 C/SiC 复合材料在液体姿控动力系统中得到了成功运用。

但在研制和使用过程中，发现碳基复合材料存在一些根本性关键问题没有解决。这些问题主要包括：（1）抗氧化能力不足，碳基材料的共性问题抗氧化性能较差，限制了其在氧化环境中的应用；（2）气密性低，由于材料制备工艺特性，编制的碳基复合材料（C/C、C/SiC）中存在较高的孔隙率，如 SiC 基体中的开口孔隙率能达到 10%~15%，即使进行致密化处理，仍然保留有 3%~5% 的孔隙率，无法实现高压密封；（3）耐温性能有待进一步提升，C/SiC 复合材料中的 SiC 增强相的熔点为 2700 °C，对于 2500 °C 以上的应用，其耐温性能明显不足。

保护涂层材料的运用是解决上述存在问题最有效的方法，在高温高压冲刷环境下，超高温陶瓷基保护层可以有效抑制碳基复合材料（C/C、C/SiC）中碳成分的降解，工件在极端环境下可以更加稳定地工作，延长使用寿命。硼化物陶瓷、氮化物陶瓷和碳化物陶瓷是一类抗氧化能力强、耐烧蚀、抗高温热冲击的超高温、低热导率材料^[13]。耐火硼化物、氮化物和碳化物涂层，如 HfC、ZrC、TaC、NbC、HfB₂、ZrB₂ 和 TaB₂，可以保护 C/C 复合材料在高温下免受烧蚀。其中碳化钨（HfC）是一种抗氧化能力强、耐烧蚀、抗高温热冲击的超高温、低热导率材料。HfC 的熔点高达 3890 °C，为已知单一化合物中熔点最高者，热导率仅为 5.6 W/(m·K)，维氏硬度高达 26 GPa，耐烧蚀性好，同时还具有低导热系数、低氧扩散系数低、低表面蒸汽压^[14]。此外，HfC 在烧蚀过程中形成的氧化物同样可以作为扩散屏障，暴露于消融环境中时，可以对碳基复合材料（C/C、C/SiC）起到保护作用。本文综述了超高温陶瓷 HfC 涂层材料的基本性质、制备工艺、抗氧化/烧蚀机理和 CTE 失配问题，并指出了超高温陶瓷 HfC 涂层材料目前存在的挑战，同时对未来的发展趋势作了展望。

1 HfC 的基本性质

由图 1^[15] 的 HfC 晶格结构可以知道，HfC 具有 NaCl 型面心立方结构，其中碳原子嵌入到八面体间隙，理论含碳量达到 6.3%。同时可与 TiC、NbC 和 TaC 形成固溶体。由图 2^[16] 的 HfC 相图可知，在熔点范围之内稳定性优越，只存在一种立方 HfC 相^[17]。

常温下 HfC 具有化学惰性，与盐酸、磷酸和硫酸也不会发生反应，拥有较高的化学稳定性，甚至在沸腾的浓盐酸、草酸、稀硫酸和磷酸中也能保持良好的化学惰

性,但是与氧和卤素在高温条件下容易发生反应^[17]。

2 HfC 涂层制备工艺

目前, HfC 涂层的制备工艺主要有等离子喷涂法、溅射沉积法、液相先驱体转换法、化学气相沉积法。根据不同的制备需求来选择合适的制备工艺,表 1 列出了这 4 种方法的优缺点。

2.1 等离子喷涂法

等离子喷涂法是获得陶瓷保护涂层常规的工艺之

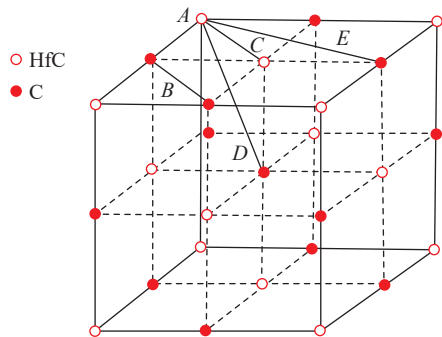


图 1 HfC 晶格结构^[15]

Fig.1 Lattice structure of HfC^[15]

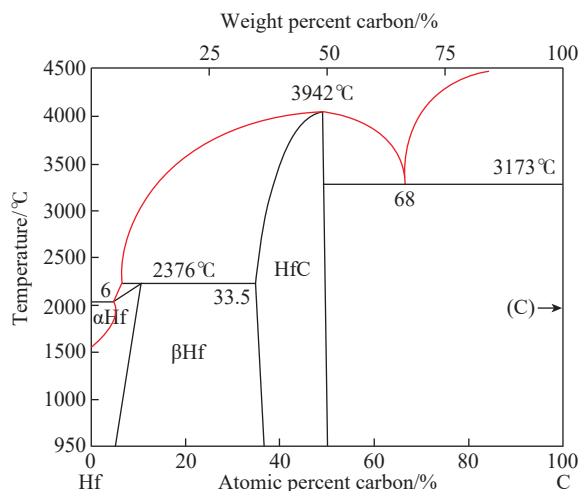


图 2 HfC 相图^[16]

Fig.2 HfC phase diagram^[16]

一,可以通过控制等离子体的各种操作参数和喷涂条件来制备高质量的薄膜^[18-22]。等离子体束流速高,粉末在等离子体束中能够获得较大的动能,因而,等离子喷涂制备薄膜具有制备速度快,沉积效率高,均匀性好的特点。目前,大多数对等离子喷涂的研究主要集中在等离子喷涂工艺参数对薄膜性能影响上面。等离子体的喷射距离、入射速度以及涂层材料熔融和半熔融状态的分布对薄膜性能有显著的影响。Liu 等^[23]设计了一种倾斜喷射角为 60° 的等离子体涂层工艺,并成功制造了表现出高度非线性力学的薄膜。

等离子喷涂制备 HfC 涂层的原理是将腔体内的气体加热电离,形成等离子体,通过喷枪使等离子体形成高温、高速等离子束,不断与熔融或半熔融状态的 HfC 粒子发生碰撞, HfC 粒子在等离子束的推动下持续轰击基体, HfC 粒子在基体上不断累积,逐渐铺展在基体表面,形成扁平层状结构的 HfC 涂层。Kim 等^[24]采用真空等离子体喷涂(VPS)系统,在碳化碳(C/C)复合材料上制备了碳化铪(HfC)和碳化钛(TiC)的多层涂层。涂层表面没有观察到裂纹和分层,分析了 HfC/TiC 多层涂层的微观结构、组成、黏附强度和烧蚀性能。此外,在涂层中没有观察到氧化层或杂质。其黏附强度优于 HfC 单层涂层。通过烧蚀试验,分析质量去除率、表面温度、微观结构和成分变化,证实了 HfC/TiC 多层涂层可以有效地保护碳复合材料。王德朋等^[25]用离子喷涂法在不锈钢基体上制备了 HfC 陶瓷涂层,用 X 射线衍射分析仪和扫描电镜对所制备的 HfC 涂层分别进行了组织结构和外表形貌的分析,并对涂层试样进行了烧蚀试验。试验结果表明,可以用等离子喷涂法制备较为致密的 HfC 涂层, HfC 涂层的线烧蚀率为 0.019 mm/s。但是 HfC 陶瓷涂层由于热膨胀系数失配,出现部分剥落的现象。等离子喷涂制备陶瓷涂层制备过程中粒子的叠加会产生孔隙,粒子在基体上沉积过程中,气体会进入孔隙并滞留下来,使得等离子喷涂制备陶瓷涂层会不可避免地产生孔隙和裂纹。

表 1 碳化铪涂层不同制备方法的优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of different methods for preparation of HfC

涂层制备方法	优点	缺点
等离子喷涂	制备速度快、沉积效率高	设备昂贵、粒子叠加涂层易产生孔隙和裂纹
溅射沉积	涂层平整均匀、纯度高	沉积速率低
液相先驱体转换	工艺简单、成本低	涂层组分含量、厚度不易控制
化学气相沉积	涂层组分含量、厚度可以通过调节沉积参数控制,对基体形状、材料无要求,可在复杂形状的基体和颗粒材料上镀膜	沉积速率不太高,通常不如等离子喷涂和溅射沉积

2.2 溅射沉积法

溅射沉积法一般包括直流溅射、射频溅射、磁控溅射和反应溅射,是薄膜制备工艺中较为常见方法之一^[26-27]。20世纪三四十年代首次运用在薄膜的制备工艺中,并在六七十年代实现了工业上大规模的运用^[28]。其原理是惰性气体(通常为Ar)在真空室被两个平行电极板产生的电子所激发,产生辉光放电,生成带电离子,通过电场加速使得离子获得足够的动能轰击靶材表面。靶材原子受到离子轰击之后离开靶材表面,在基体上沉积。通常溅射沉积法制备得到的薄膜具有平整度好、纯度高的优点,但是沉积速率较低^[29-30]。Li等^[31]用磁控溅射法在Ar-C₂H₂混合物中合成了不同碳含量的碳化钨涂层,表征了涂层的微观结构和力学性能,研究了乙炔含量对涂层组成、相、微观结构和力学性能的影响,结果表明,当乙炔在混合物中的比例仅为3.0%左右时,碳化钨涂层的硬度和剪切模量分别可以达到27.9 GPa和255 GPa,成功制备了具有柱状晶体和良好力学性能的单相HfC涂层。

2.3 液相先驱体转化法

先驱体转化法是通过加热使有机先驱体发生裂解,转化为陶瓷的一种工艺方法。中南大学何捍卫等^[32]采用先驱体转化法在C/C复合材料上制备了TaC涂层,1200℃时,形成的涂层中含有TaC和Ta₂O₅;温度达到1400℃以上时,涂层中只有TaC存在;当温度达到1600℃时,制备得到的涂层呈现出致密的层状结构。西北工业大学相华等^[33]通过液相先驱体转化制备碳化钽,TaC涂层颗粒分布较均匀,证实了TaC颗粒是在高温处理过程中通过液相反应机制生成的,且有“扩散-团聚”现象发生。侯根良等^[34]采用液相先驱体转化法在C/C复合材料表面制备了厚度约为几十μm的超高温陶瓷HfC涂层。将氯化钨溶解在盐酸中,按照一定摩尔比加入异丙醇,搅拌均匀后倒入乙酰丙酮,再加入适量的丙醇和乙醇,然后在混合溶液中加入硝酸、水和少量的乙醇。将混合溶液搅拌均匀,蒸发后进行干燥,得到一定浓度钨的先驱体溶液。将得到的钨的先驱体溶液在C/C复合材料表面上铺展开,进行干燥烧结最终得到HfC薄膜。经过1800℃热处理后,多层膜被转变为HfC涂层,形成的涂层中主要含有HfC和HfO₂,进行多次涂覆能够使制备的HfC涂层更加致密。

2.4 化学气相沉积法

化学气相沉积法(CVD)是制备薄膜材料最为广泛的一种工艺方法,化学气相沉积法是在沉积室中通过两种及两种以上的气相先驱体发生氧化还原化学反应,在基体上生成固态薄膜的技术。化学气相沉积可以在粉末、纤维以及整块零件上制备涂层材料,几乎所有的

金属、非金属涂层、碳、硅以及碳化物、氮化物、硼化物、氧化物、金属间化合物等涂层材料都可以使用化学气相沉积制备得到^[35-37]。Wang等^[38]设计开发了一种新型送粉装置,采用HfCl₄-CH₄-H₂-Ar体系,低压化学气相沉积法(LPCVD),通过控制HfCl₄粉末的精确输送,将HfC涂层沉积在C/C复合材料上;HfC沉积装置如图3所示^[39],实现了CVD-HfC涂层组织结构的可控形成;同时研究了甲烷与HfCl₄的比值(C/Hf)对HfC涂层沉积的影响,结果表明,原料气体混合物中输入的C/Hf比值是决定HfC涂层沉积速率、微观结构和生长行为的关键因素,增加输入C/Hf比值可以有效地提高HfC涂层的线性沉积速率。

3 HfC 涂层抗烧蚀机理

图4所示^[40]为C/C复合材料烧蚀前后的微观形貌。进行氧乙炔烧蚀试验,烧蚀温度3000℃,未添加HfC涂层的C/C复合材料烧蚀前的微观形貌如图4(a)所示,在经过烧蚀之后微观形貌如图4(c)所示;添加了HfC涂层的C/C复合材料烧蚀前的微观形貌如图4(b)所示,在经过烧蚀试验之后微观形貌如图4(d)所示。通过图4(a)和(b)可以发现,添加和未添加HfC涂层的C/C复合材料在烧蚀之前没有明显区别,组织都结合得比较紧密,碳纤维在中间被基体碳紧紧包裹住,没有明显孔洞;由图4(c)和(d)可以观察到,C/C复合材料在烧蚀试验后碳纤维周围的基体碳都有不同程度的损失,在碳纤维之间产生了孔洞。未添加HfC涂层的C/C复合材料在经过烧蚀后,碳基烧蚀严重,碳纤维呈现出针状,之间存在大量孔隙,如图4(c)所示;而添加了HfC涂层的C/C复合材料在经过烧蚀后,碳基烧蚀得到了缓和,针状碳纤维减少,空隙不明显,如图4(d)所示。可以推断出,添加HfC涂层可以有效提高C/C复合材料的抗烧蚀性能。

碳基体与碳纤维组织结构不同,线烧蚀率也不同,

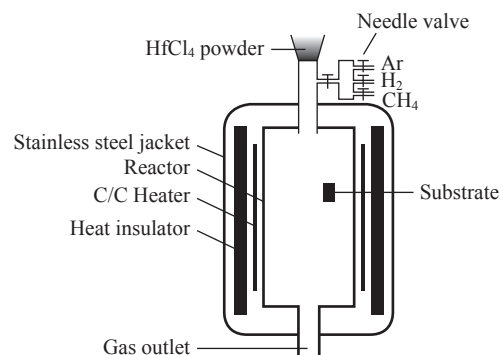


图3 HfC 化学气相沉积装置^[39]

Fig.3 Illustration of apparatus for chemical vapor deposition of HfC coating^[39]

在烧蚀、冷却过程中材料收缩程度有差异,从而产生了拉应力,造成 C/C 复合材料烧蚀区域出现大量的裂纹与孔隙。添加 HfC 涂层的 C/C 复合材料在进行烧蚀试验时,HfC 熔点高达 3890 °C,可以有效提高 C/C 复合材料在高速气流下的抗冲刷能力,同时 HfC 发生氧化后形成的氧化物 HfO_2 同样也具有较高的熔点,能达到 2785 °C,而且 HfO_2 的晶粒尺寸细小,相互之间结合十分紧密,也能起到在烧蚀过程中缓解 C/C 复合材料表面高速气流的冲刷,抑制 C/C 复合材料氧化的作用。崔红等^[41]的研究表明, HfO_2 在超过熔点时,这时会形成具有连续性和流动性的液态薄膜,可以弥补碳基材料表面的裂纹与孔隙,从而抑制孔隙扩展的速度,降低孔隙区域间的应力集中。当温度逐渐下降后, HfO_2 逐渐凝固成为固态,变成了一层致密的薄膜,烧蚀过程中 HfC 涂层发生氧化反应,形成的氧化膜对 C/C 复合材料也具有优秀的热防护作用^[42]。

经过氧乙炔焰烧蚀试验之后,样品涂层烧蚀区域可以明显区分为中心烧蚀区域、过渡烧蚀区域和边缘烧蚀区域,如图 5 所示。

经过氧乙炔焰烧蚀试验,烧蚀时间为 60 s, HfC 涂层中心烧蚀区域表面形貌如图 6 所示^[43]。由图 6 (a) 可以发现,经过烧蚀试验之后,涂层结构依然完整,无明显烧蚀坑存在,烧蚀之后表面形成致密氧化物,无明显微裂纹生成。通过高倍放大图 6 (b) 可以观察到在氧化物表面有微小裂纹和孔洞存在。微裂纹主要在烧蚀冷却过程中重结晶氧化物晶体界面处生成,这是由于烧蚀温度可达到 3000 °C,烧蚀过后迅速下降到室温,涂层表面氧化物冷却过程中体积收缩造成的。孔洞主要位

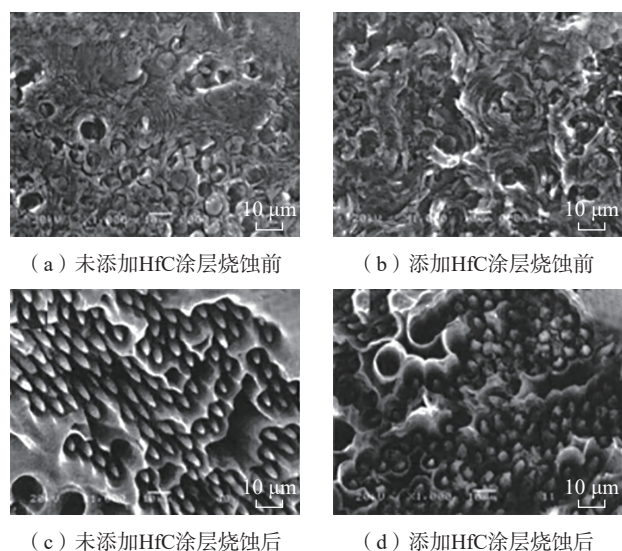


图 4 C/C 复合材料烧蚀前后的微观形貌^[40]
Fig.4 Scanning electron microphotographs of C/C composite^[40]

于氧化物晶体内部和晶体之间, HfC 在烧蚀过程中发生氧化, HfC 和 HfO_2 界面处产生大量的氧化产物 (CO_2 、 CO) 不断逸出形成孔洞。

图 7^[43] 为过渡烧蚀区域表面形貌,与中心烧蚀区域具有明显差异。由图 7 (a) 可以观察到氧化物表面存在裂纹,但是有部分的裂纹得到了有效填充,这说明 HfC 烧蚀过程中形成的 HfO_2 熔体在氧乙炔高速气流冲刷下具有流动性。由图 7 (b) 可见涂层表面致密, HfO_2 晶粒连接紧密,与中心烧蚀区域相比, HfO_2 晶粒尺寸更小,晶界明显,微裂纹和孔洞数量显著减少。这是因为相对中心烧蚀区域,过渡烧蚀区域气流冲刷较为缓和,

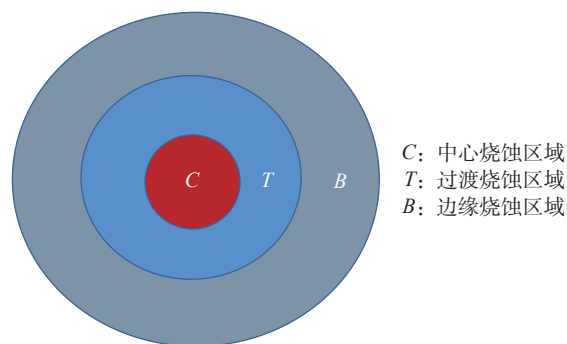


图 5 HfC 样品烧蚀区域
Fig.5 HfC coating ablation areas

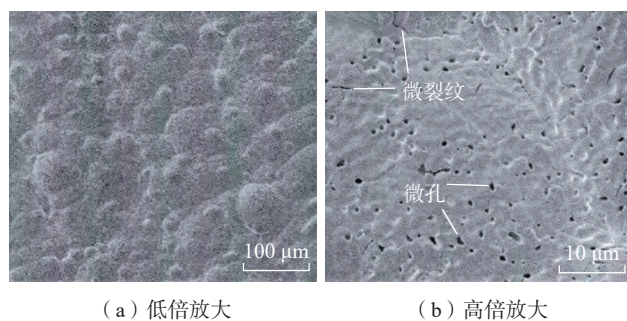


图 6 HfC 涂层烧蚀 60 s 后中心烧蚀区域表面形貌^[43]
Fig.6 Composite morphologies of ablated surface of HfC coating in central ablation region for 60 s^[43]

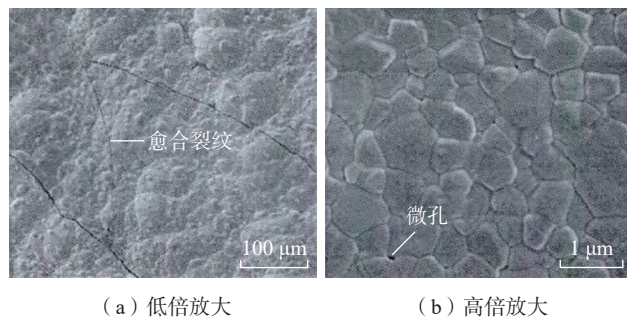


图 7 HfC 涂层烧蚀 60 s 后过渡烧蚀区域表面形貌^[43]
Fig.7 Composite morphologies of ablated surface of HfC coating in transition ablation region for 60 s^[43]

对氧化物涂层没有造成强烈冲击。

在氧乙炔烧蚀条件下,边缘烧蚀区域表面温度、压力最弱。HfC 涂层烧蚀主要以氧化和轻微气流冲刷为主。图 8^[43]为 HfC 涂层边缘烧蚀区域表面形貌。由图 8 (a)可以观察到氧化层发生变形,产生宽裂纹、挤压裂纹和 T 形裂纹。宽裂纹主要是由于烧蚀过后冷却过程中涂层发生收缩,在拉应力作用下产生;挤压裂纹和 T 形裂纹是由于 HfC 氧化过程中体积膨胀,产生的氧化气体释放导致。

4 HfC 涂层热膨胀系数失配

HfC 是一种抗氧化能力强、耐烧蚀、抗高温热冲击的超高温、低热导率材料,是作为超高温抗氧化、抗烧蚀涂层的理想材料。作为火箭喷嘴和鼻锥等极端耐热部件的抗氧化烧蚀涂层已获得应用。但 HfC 涂层与碳基结构材料之间存在一定的热膨胀系数失配(表 2),在激烈的热循环冲击下可能会导致涂层从基体结构上剥离。

在涂层与碳基体材料之间添加纳米线层作为强化层,可以有效缓解涂层与碳基体材料之间热膨胀系数失配问题。Qiang 等^[44]在碳基体上先沉积了 SiC 纳米线,

再在碳化硅纳米线上沉积 SiC 涂层,涂层更加致密,缺陷也明显减少。这主要是因为 SiC 涂层在沉积过程中,均匀地填充在预先沉积好的纳米线层的孔隙之间,使涂层与基体接触更加紧密。同时,纳米线也在沉积过程中为碳化硅晶粒的成核提供了形核核心,促进了形核,在沉积过程中对 SiC 晶粒起到了细化作用,使得最后制备得到的 SiC 涂层更加致密。证实了添加 SiC 纳米线层的 SiC 涂层可以有效抑制基底之间热膨胀系数失配所引起的涂层裂纹缺陷。Zhang 等^[45]在 SiC 涂层之间预先生长了 HfC 纳米线层,试验发现没有添加 HfC 纳米线层的 SiC 涂层有着明显的微裂纹,最大尺寸宽度达到 2.5 μm 左右。引入 HfC 纳米线层作为过渡层后,最后沉积制备得到的 SiC 涂层晶粒明显细化,缺陷也相对减少。HfC 纳米线与 HfC 涂层属于同种材料,物理、化学兼容性都非常好。因而,对于 HfC 涂层来说,HfC 纳米线是 HfC 抗烧蚀涂层最合适的强化材料。Li 等^[46]制备 HfC 涂层,在碳基体材料上预先生长了一层 SiC 纳米线,最后在 SiC 纳米线层上沉积了 HfC 涂层,并对所制备的涂层进行烧蚀试验,证实了引入 SiC 纳米线层的 HfC 涂层线烧蚀率和质量烧蚀率都发生了明显的下降,抗烧蚀性能更加优异。西北工业大学 Ren 等^[47-48]采用化学气相沉积法,首先将 Ni(NO₃)₂ 作为催化剂均匀附着在 C/C 复合材料基体上,HfCl₄-CH₄-H₂-Ar 为原料,沉积了一层 HfC 纳米线,然后再生长 HfC 涂层来填充纳米线层中的孔隙,成功制备具有 HfC 纳米线作为过渡层的 HfC 涂层(图 9^[48]);在氧乙炔焰烧蚀 120 s 后,添加 HfC 纳米线层的 HfC 涂层相比于未添加 HfC 纳米线层的 HfC 涂层质量烧蚀率和线烧蚀率由原来的 1.24 mg/s、1.97 μm/s 下降到 0.57 mg/s、-0.35 μm/s,质量烧蚀率下降了 54.03%,线烧蚀率下降了 117.77%,HfC 涂层的抗烧蚀性能得到了有效的提高。这主要是因为 HfC 纳米线在氧化过程中形成密集网络,在恶劣烧蚀条件下,可

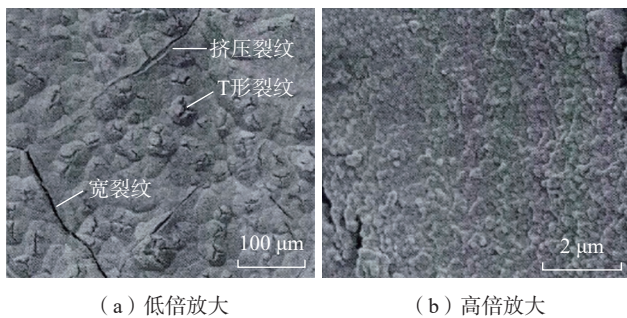


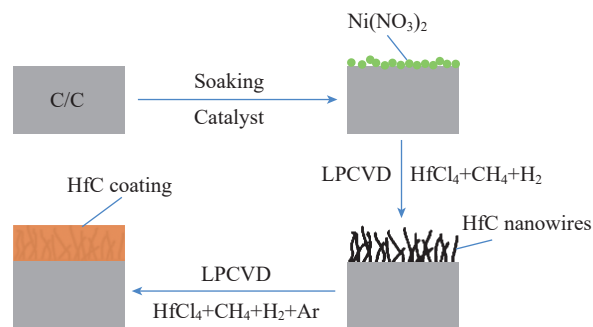
图 8 HfC 涂层烧蚀 60s 后边缘烧蚀区域表面形貌^[43]

Fig.8 Composite morphologies of ablated surface of HfC coating in border ablation region^[43]

表 2 HfC 及碳基材料的相关物理力学性能

Table 2 Physical and mechanical properties of HfC and carbon-based composite materials

材料	熔点 /℃	密度 / (g · cm ⁻³)	线膨胀系数 / (10 ⁻⁶ K ⁻¹)		导热率 / (W · m ⁻¹ · K ⁻¹)
HfC	3890	12.6	5.60		6.28
C/SiC	SiC: 2700	2.2	纵向	1.42 (100 °C) 2.29 (1300 °C)	5.0
			横向	1.68 (100 °C) 7.72 (1300 °C)	
C/C	4000	1.65~1.97	纵向	1.2, 3.8 (2485 °C)	83.0
			横向	1.9 (2204 °C)	55.4

图9 HfC纳米线层制备工艺^[48]Fig.9 Preparation of HfC nanowire coating^[48]

以抑制裂纹的扩展,减少 HfC 涂层分层或剥离的发生,从而提高了 HfC 涂层的抗烧蚀性能。

5 结论

(1) 超高温陶瓷 HfC 涂层可以有效地抑制碳基复合材料(C/C、SiC)中碳成分的降解,延长使用寿命。对其开展包括材料研究体系、制备技术、高温抗氧化烧蚀机理有关的基础科学研究具有重要的科学意义和应用价值。

(2) 进一步探索新的制备工艺技术,完善工艺流程。目前国内制备 HfC 涂层的化学气相沉积工艺使用 $\text{HfCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{-Ar}$ 体系,采用送粉装置输送,会出现密闭性不够, HfCl_4 粉末受潮变质,输送管道阻塞问题。优化制备工艺,可以采用现场氯化 CVD 法制备 HfC 涂层,即通过原料金属铪与通入氯气发生化学反应,现场生成 HfCl_4 反应源作为铪源。通过调控合成温度与原料气体流量等主要工艺参数来控制涂层材料中的 C/Hf 比。

(3) 超高温陶瓷 HfC 涂层与 C/C 复合材料之间存在一定的热膨胀失配,在激烈的热循环冲击下会导致涂层从基体结构上剥离。为了满足在极限环境(超高温、大温度落差)下能反复地正常工作,可以通过连续改变两种材料的组成和结构,使材料的性能和功能呈现梯度变化,温度梯度所产生的热应力得到充分缓和,从而使整体材料具有更加优越的耐热性和机械强度。在涂层材料研究方面引入梯度材料的概念,属于探索试验阶段,目前没有相关文献对这方面的研究进行报道。

参考文献

- [1] 李哲,魏志军,张平. 高温燃气阀在导弹上的应用[C]//中国宇航学会2005年固体火箭推进第22届年会论文集. 成都, 2005.
- LI Zhe, WEI Zhijun, ZHANG Ping. Application of high temperature gas valve in missile[C]//The 22nd annual meeting of the Chinese Astronautical Society for Solid Rocket Propulsion. Chengdu, 2005.
- [2] 韩杰才,胡平,张幸红,等. 超高温材料的研究进展[J]. 固

体火箭技术, 2005, 28(4): 289-294.

HAN Jiecai, HU Ping, ZHANG Xinghong, et al. Advances on ultra-high temperature materials[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2005, 28(4): 289-294.

[3] 孙百顺. 钨渗铜材料性能的研究[J]. 固体火箭技术, 1990, 13(1): 82-93.

SUN Baishun. Study on properties of tungsten copper-infiltrated materials[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 1990, 13(1): 82-93.

[4] 陈松,胡昌义,杨家明,等. CVD 制备 Ir/Re 复合材料的显微组织和再结晶研究[J]. 稀有金属, 2005, 29(3): 265-270.

CHEN Song, HU Changyi, YANG Jiaming, et al. Microstructure and recrystallization of iridium/rhenium composite prepared by CVD[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2005, 29(3): 265-270.

[5] 陈健. 燃烧室新材料在卫星双组元低推力发动机上的应用[J]. 航天控制, 2001, 19(4): 8-14, 34.

CHEN Jian. Application of new chamber materials in low thrust bipropellant thruster for spacecrafts[J]. Aerospace Control, 2001, 19(4): 8-14, 34.

[6] BUCHANAN F J, LITTLE J A. Oxidation protection of carbon-carbon composites using chemical vapour deposition and glaze technology[J]. Corrosion Science, 1993, 35(5-8): 1243-1250.

[7] HAO W, HUANG J F, CAO L Y, et al. Oxidation protective AlPO_4 coating for SiC coated carbon/carbon composites for application at 1773 K and 1873 K[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 589: 153-156.

[8] FU Q G, LI H J, SHI X H, et al. Microstructure and anti-oxidation property of $\text{CrSi}_2\text{-SiC}$ coating for carbon/carbon composites[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(10): 3475-3480.

[9] CHEN Z F, WU W P, CHENG H, et al. Microstructure and evolution of iridium coating on the C/C composites ablated by oxyacetylene torch[J]. Acta Astronautica, 2010, 66(5-6): 682-687.

[10] WUNDER V, POPOVSKA N, WEGNER A, et al. Multilayer coatings on CFC composites for high-temperature applications[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 100-101: 329-332.

[11] 韩秀峰. 碳改性 C/SiC 复合材料的结构与性能[D]. 西安: 西北工业大学, 2006.

HAN Xiufeng. Microstructure and properties of matrix modified C/SiC composites by pyrocarbon[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2006.

[12] 马青松,刘海韬,潘余,等. C/SiC 复合材料在超燃冲压发动机中的应用研究进展[J]. 无机材料学报, 2013, 28(3): 247-255.

MA Qingsong, LIU Haitao, PAN Yu, et al. Research progress on the application of C/SiC composites in scramjet[J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(3): 247-255.

[13] MA Y, WANG S, CHEN Z H. Effects of high-temperature annealing on the microstructures and mechanical properties of $\text{C}_f\text{/SiC}$ composites using polycarbosilane[J]. Materials Science & Engineering A, 2010, 528(7): 3069-3072.

[14] WANG Y L, XIONG X, LI G D, et al. Microstructure and ablation behavior of hafnium carbide coating for carbon/carbon composites[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(11-12): 2825-2832.

[15] 赵学嘉. 化学气相沉积 HfC 陶瓷涂层的制备和结构[D]. 长沙: 中南大学, 2012.

ZHAO Xuejia. Preparation and structure of HfC ceramic coating

by chemical vapor deposition[D]. Changsha: Central South University, 2012.

[16] 熊炳昆. 钨铅及其化合物应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.

XIONG Bingkun. Application of zirconium, hafnium and their compounds[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.

[17] HOLCOMB G R. The high temperature oxidation of hafnium carbide[D]. Columbus: Ohio State University in Columbus, 1988.

[18] RAO C J, SHANKAR A R, MALLIKA C, et al. Performance evaluation of plasma sprayed yttria coatings on high density graphite for cathode processor applications[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(2): 3128–3136.

[19] MAHADE S, RUELLE C, CURRY N, et al. Understanding the effect of material composition and microstructural design on the erosion behavior of plasma sprayed thermal barrier coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 488: 170–184.

[20] ZHANG X, COCKS A C F, OKAJIMA Y, et al. An image-based model for the sintering of air plasma sprayed thermal barrier coatings[J]. *Acta Materialia*, 2021, 206: 116649.

[21] SHAO F, ZHAO H Y, LIU C G, et al. Dense yttria-stabilized zirconia coatings fabricated by plasma spray-physical vapor deposition[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(2): 2305–2313.

[22] TARASI F, MEDRAJ M, DOLATABADI A, et al. Amorphous and crystalline phase formation during suspension plasma spraying of the alumina-zirconia composite[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(15): 2903–2913.

[23] LIU Y, NAKAMURA T, SRINIVASAN V, et al. Non-linear elastic properties of plasma-sprayed zirconia coatings and associated relationships with processing conditions[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(14): 4667–4678.

[24] KIM H S, KANG B R, CHOI S M. Fabrication and characteristics of a HfC/TiC multilayer coating by a vacuum plasma spray process to protect C/C composites against oxidation[J]. *Corrosion Science*, 2021, 178: 109068.

[25] 王德朋, 苏勋家, 侯根良. HfC 陶瓷涂层的制备与性能分析[J]. *广东有色金属学报*, 2006(1): 19–21.

WANG Depeng, SU Xunjia, HOU Genliang. Preparation and performance analysis of plasma sprayed coating of HfC[J]. *Journal of Guangdong Non-Ferrous Metals*, 2006(1): 19–21.

[26] POOLCHARUANSIN P, CHINGSUNGNOEN A, PASAJA N, et al. Measurement of negative ion fluxes during DC reactive magnetron sputtering of Ti in Ar/O₂ atmosphere using a magnetic-filtering probe[J]. *Vacuum*, 2021, 194: 110549.

[27] ZHAO Q Q, GENG S J, CHEN G, et al. Comparison of electroplating and sputtering Ni for Ni/NiFe₂ dual layer coating on ferritic stainless steel interconnect[J]. *Corrosion Science*, 2021, 192: 109837.

[28] 汪泓宏, 田民波. 离子束表面强化[M]. 北京: 机械工业出版社, 1992.

WANG Hongchong, TIAN Minbo. Ion beam surface strengthening[M]. Beijing: China Machine Press, 1992.

[29] 施立群, 金钦华, 刘超卓, 等. 直流磁控溅射沉积含 He 钛膜的研究[J]. *原子核物理评论*, 2005, 22(1): 148–152.

SHI Liqun, JIN Qinhua, LIU Chaozhuo, et al. Study on helium-charged titanium films deposited by DC-magnetron sputtering[J]. *Nuclear*

Physics Review, 2005, 22(1): 148–152.

[30] 王俐蓉, 刘卫国. 溅射沉积 CuO 薄膜的光学和电学特性[J]. *真空科学与技术学报*, 2012, 32(8): 722–726.

WANG Lirong, LIU Weiguo. Optical and electrical properties of sputtered CuO films[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2012, 32(8): 722–726.

[31] LI G Q, LI G Y. Microstructure and mechanical properties of hafnium carbide coatings synthesized by reactive magnetron sputtering[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2010, 7(3): 403–407.

[32] 何捍卫, 周科朝, 熊翔. C/C 复合材料抗烧蚀 TaC 涂层的制备[J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(5): 490–493.

HE Hanwei, ZHOU Kechao, XIONG Xiang. Preparation of anti-ablation TaC coating on C/C composite material[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(5): 490–493.

[33] 相华, 徐永东, 张立同, 等. 液相先驱体转化法制备 TaC 抗烧蚀材料[J]. *无机材料学报*, 2006, 21(4): 893–898.

XIANG Hua, XU Yongdong, ZHANG Litong, et al. Preparation of TaC anti-ablation materials by liquid precursor[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, 21(4): 893–898.

[34] 侯根良, 苏勋家, 王延斌, 等. C/C 复合材料抗烧蚀 HfC 涂层的制备[J]. *航空材料学报*, 2009, 29(1): 77–80.

HOU Genliang, SU Xunjia, WANG Yanbin, et al. Preparation of anti-ablation HfC coating on C/C composite material[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2009, 29(1): 77–80.

[35] WANG Y L, XIONG X, LI G D, et al. Preparation and ablation properties of Hf (Ta) C co-deposition coating for carbon/carbon composites[J]. *Corrosion Science*, 2013, 66: 177–182.

[36] REN J C, ZHANG Y L, FU Y Q, et al. Influence of HfC nanowires on the growth behavior, microstructure and ablation resistance of CVD-HfC coating[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(5): 5321–5331.

[37] 赵学嘉, 熊翔, 王雅雷, 等. 沉积温度对 CVD-HfC 涂层微观结构和力学性能的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, 44(4): 1351–1358.

ZHAO Xuejia, XIONG Xiang, WANG Yalei, et al. Effect of deposition temperature on microstructure and mechanical properties of CVD-HfC coatings[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2013, 44(4): 1351–1358.

[38] WANG Y L, XIONG X, LI G D, et al. Effect of gas composition on the microstructure and growth behavior of HfC coatings prepared by LPCVD[J]. *Solid State Sciences*, 2013, 20: 86–91.

[39] WANG Y L, XIONG X, LI G D, et al. Effect of gas composition on the microstructure and growth behavior of HfC coatings prepared by LPCVD[J]. *Solid State Sciences*, 2013, 20: 86–91.

[40] 李翠艳, 李克智, 欧阳海波, 等. HfC 改性炭/炭复合材料的烧蚀性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, 35(S2): 365–368.

LI Cuiyan, LI Kezhi, OUYANG Haibo, et al. Ablation behavior of HfC modified carbon/carbon composites[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2006, 35(S2): 365–368.

[41] 崔红, 苏君明, 李瑞珍, 等. 添加难熔金属碳化物提高 C/C 复合材料抗烧蚀性能的研究[J]. *西北工业大学学报*, 2000, 18(4): 669–673.

(下转第 117 页)

4 结论

本文采用有限元方法,对涡轮盘模锻过程中的微观组织演变进行了模拟,重点分析了应变速率突变对微观组织演变的影响及其抵消方法,主要结论如下。

(1) 当应变速率由低突变到高后,临界应变突变增,动态再结晶速度有所减缓。

(2) 有限元法在微观组织模拟方面尚存不足,无法全面地描述应变速率突变条件下的微观组织演变。

(3) 涡轮盘轮芯区域更容易达到目标晶粒组织要求,单道次模锻成形中应注意避免关键点处出现应变速率突变,多道次模锻成形有助于提高模锻结束时的再结晶程度。

参考文献

- [1] 江河,董建新,张麦仓,等. 800 °C以上服役涡轮盘用难变形镍基高温合金研究进展[J]. 航空制造技术, 2021, 64(1/2): 62–73.
- JIANG He, DONG Jianxin, ZHANG Maicang, et al. Development of typical hard-to-deform nickel-base superalloy for turbine disk served above 800 °C [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2021, 64(1/2): 62–73.
- [2] ZHANG R, LIU P, CUI C, et al. Present research situation and prospect of hot working of cast & wrought superalloys for aero-engine turbine disk in china[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2021, 57(10): 1215–1228.
- [3] YUKAWA N, OSAWA C, YAMADA T, et al. Prediction of microstructure behavior during large-scale hot forging of Ni-based superalloy[C]//Forming the Future. Cham: Springer, 2021.
- [4] 李林翰,董建新,张麦仓,等. GH4738 合金涡轮盘锻造过程的集成式模拟及应用[J]. 金属学报, 2014, 50(7): 821–831.
- LI Linhan, DONG Jianxin, ZHANG Maicang, et al. Integrated simulation of the forging process for GH4738 alloy turbine disk and its application[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 50(7): 821–831.
- [5] KRÄMER A M, RABINDRAN R, ROTT A, et al. Online-coupled FE simulation and microstructure prediction for the process chain of an Inconel 718 turbine disk[C]//Advanced Materials. Aachen: WGP-Jahreskongress, 2017.
- [6] CHA D J, KIM D K, CHO J R, et al. Hot shape forging of gas turbine disk using microstructure prediction and finite element analysis[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2011, 12(2): 331–336.
- [7] LIN Y C, CHEN X M, WEN D X, et al. A physically-based constitutive model for a typical nickel-based superalloy[J]. Computational Materials Science, 2014, 83: 282–289.
- [8] LIU Y X, LIN Y C, LI H B, et al. Study of dynamic recrystallization in a Ni-based superalloy by experiments and cellular automaton model[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 626: 432–440.
- [9] CHEN X M, LIN Y C, WEN D X, et al. Dynamic recrystallization behavior of a typical nickel-based superalloy during hot deformation[J]. Material and Design, 2014, 57: 568–577.
- [10] LIN Y C, CHEN X M, CHEN M S, et al. A new method to

predict the metadynamic recrystallization behavior in a typical nickel-based superalloy[J]. Applied Physics A: Materials Science and Processing, 2016, 122(6): 1–14.

[11] 陈小敏. GH4169 合金模锻工艺轨迹规划方法及其应用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2016.

CHEN Xiaomin. Investigation on die forging trajectory planning method of GH4169 superalloy and its application[D]. Changsha: Central South University, 2016.

[12] LIU Y X, LIN Y C, ZHOU Y. 2D cellular automaton simulation of hot deformation behavior in a Ni-based superalloy under varying thermal-mechanical conditions[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 691: 88–99.

[13] HE D G, LIN Y C, WANG L H. Microstructural variations and kinetic behaviors during metadynamic recrystallization in a nickel base superalloy with pre-precipitated δ phase[J]. Materials & Design, 2019, 165: 107584.

通讯作者: 刘延星, 讲师, 博士, 研究方向为高性能构件形性一体化控制。

(责编 阳光)

(上接第 110 页)

CUI Hong, SU Junming, LI Ruizhen, et al. On improving anti ablation property of multi matrix C/C to withstand 3700K[J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 2000, 18(4): 669–673.

[42] 田松. 一维 HfC 的 CVD 合成、场发射及其改性 C/C 复合材料[D]. 西安: 西北工业大学, 2014.

TIAN Song. Research on CVD synthesis and field emission properties of one-dimensional HfC and modified C/C composites by one-dimensional HfC[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2014.

[43] 王雅雷. C/C 复合材料 HfC 抗烧蚀涂层的制备、结构及性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.

WANG Yalei. Preparation, microstructure and properties of HfC ablation protective coating for C/C composites[D]. Changsha: Central South University, 2012.

[44] QIANG X F, LI H J, ZHANG Y L, et al. Mechanical and oxidation protective properties of SiC nanowires-toughened SiC coating prepared in situ by a CVD process on C/C composites[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 307: 91–98.

[45] ZHANG Y L, REN J C, TIAN S, et al. SiC coating toughened by HfC nanowires to protect C/C composites against oxidation[J]. Applied Surface Science, 2014, 311: 208–213.

[46] LI H J, WANG Y J, FU Q G, et al. SiC nanowires toughened HfC ablative coating for C/C composites[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2015, 31(1): 70–76.

[47] REN J C, ZHANG Y L, ZHANG J, et al. Improving the flexural property and long-lasting anti-ablation performance of the CVD-HfC coating by in situ growing HfC nanowires[J]. Ceramics International, 2019, 45(18): 24294–24302.

[48] REN J C, ZHANG Y L, FU Y Q, et al. Influence of HfC nanowires on the growth behavior, microstructure and ablation resistance of CVD-HfC coating[J]. Ceramics International, 2019, 45(5): 5321–5331.

通讯作者: 胡昌义, 研究员, 研究方向为稀贵金属。

(责编 阳光)