

聚碳硅烷基复合涂层 PCS 裂解行为及其抗激光烧蚀性能

蔡佳^{1,2}, 赵芳霞¹, 范栋^{1,2}, 黄利平²,
牛亚然², 郑学斌², 张振忠¹

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 211816; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 针对高性能激光防护涂层的开发问题, 根据聚碳硅烷(PCS)裂解时会消耗大量激光能量, 并产生高温陶瓷保护相的特点, 本研究创新性地提出在传统氧化钇稳定氧化锆(YSZ)隔热涂层表面再复合 PCS 烧蚀型涂层的防护思路, 采用料浆法结合大气等离子喷涂技术(APS)在 Ni 基合金表面分别制备了 NiCrAlY/YSZ/PCS-TiO₂(YPT)和 NiCrAlY/YSZ/PCS-Y₂O₃(YPY)涂层。在研究 TiO₂ 和 Y₂O₃ 添加相对 PCS 裂解行为影响的基础上, 系统研究了 YPT 和 YPY 复合涂层对 10.6 μm CO₂ 激光器的抗激光烧蚀性能, 并与单层 YSZ 涂层进行比较。结果表明, YPY 和 YPT 复合涂层比传统 YSZ 涂层的激光防护效果更好, 这是因为在激光烧蚀初期, 涂层表面的 PCS 裂解会消耗激光能量, 且烧蚀后残余的 Y₂SiO₅、SiC 和 SiO₂ 相会沉积在 YSZ 涂层上, 形成致密的保护层, 继续对 YSZ 涂层进行激光防护。YPY 比 YPT 涂层激光防护性能更好, 这是因为 Y₂O₃ 具有高导热率和低热膨胀系数, YPY 涂层产生的温度梯度更小, 从而缓解热应力, 且 Y₂O₃ 参与 PCS 的裂解生成了 Y₂SiO₅ 相, 比 TiO₂ 更能抑制 PCS 裂解引起的体积膨胀。此外 YPY 涂层中心烧蚀温度更高, 生成 PCS 裂解产物 SiC 和 SiO₂ 相的速度更快, 能及时保护下方涂层, 表现出更好的抗激光烧蚀性能。该研究有望为新型抗激光复合涂层的设计提供研究思路。

关键词: 聚碳硅烷; 添加相; 复合涂层; 裂解; 抗激光烧蚀性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Pyrolysis Behavior and Laser Ablation Resistance of PCS in Polycarbosilane Composite Coatings

CAI Jia^{1,2}, ZHAO Fangxia¹, FAN Dong^{1,2}, HUANG Liping², NIU Yaran²,
ZHENG Xuebin², ZHANG Zhenzhong¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: For the development of high-performance laser protective coatings, this work innovatively proposes the idea of recombining PCS ablative coatings on the surface of traditional yttrium stabilized zirconia (YSZ) thermal insulation coatings. Based on characteristics of the consumption of large amount laser energy through decomposition of polycarbosilane (PCS) and production of high-temperature ceramic protective phases, NiCrAlY/YSZ/PCS-TiO₂ (YPT) and NiCrAlY/YSZ/PCS-Y₂O₃ (YPY) coatings were prepared on the surface of Ni-based alloy by slurry method combined with atmospheric plasma spraying (APS). Based on the effect of TiO₂ and Y₂O₃ addition on the pyrolysis

收稿日期: 2023-03-21; 收到修改稿日期: 2023-06-07; 网络出版日期: 2023-07-17

基金项目: 上海市科学技术委员会自然科学基金项目(20ZR1465700) Natural Science Foundation of Shanghai(20ZR1465700)

作者简介: 蔡佳(1998-), 女, 硕士研究生. E-mail: cj15850730899@163.com

CAI Jia(1998-), female, Master candidate. E-mail: cj15850730899@163.com

通信作者: 赵芳霞, 教授. E-mail: fangxiazhao@126.com; 牛亚然, 研究员. E-mail: yrniu@mail.sic.ac.cn

ZHAO Fangxia, professor. E-mail: fangxiazhao@126.com; NIU Yaran, professor. E-mail: yrniu@mail.sic.ac.cn

behavior of PCS, the laser ablation resistance of YPT and YPY composite coatings on 10.6 μm CO_2 laser were systematically studied and compared with that of single layer YSZ coating. The results show that YPY and YPT composite coatings have better laser protection effect than traditional YSZ coating, because in the early stage of laser ablation, the PCS decomposition on the coating surface can consume laser energy, and the residual Y_2SiO_5 , SiC and SiO_2 phases after ablation can be deposited on the YSZ coating, forming a dense protective layer, which can continue to play a role in laser protection of the YSZ coating. YPY coating has better laser protection performance than YPT coating, because Y_2O_3 has higher thermal conductivity and lower coefficient of thermal expansion. Smaller temperature gradient can be produced in YPY coating, which can alleviate thermal stress. Moreover, Y_2O_3 participates in the pyrolysis of PCS to generate Y_2SiO_5 phase, which inhibits more volume expansion in PCS pyrolysis than that in TiO_2 . In addition, the core ablation temperature of YPY coating is higher, and the formation of PCS pyrolysis products SiC and SiO_2 phase is faster, which can timely protect the lower coating, showing better laser ablation resistance. This study is expected to provide a new idea for the design of novel laser resistant composite coatings.

Key words: polycarbosilane; addition; composite coating; pyrolysis; laser ablation resistance

激光武器具有光速杀伤、命中精度高、转移火力快、抗电磁干扰能力强等特点,是未来战场上重要的空间攻防武器。激光武器会对飞行器壳体和核心部件(例如油箱和机翼)造成热破坏,目前其使用的功率密度约为 $10^2\sim 10^4$ W/cm^2 ,而表面涂层技术是提高飞行器壳体抗激光防护性能的有效方法,已广泛应用于航空航天领域^[1-3]。

Ni 基合金是飞行器的重要组成材料,具有抗氧化和抗燃气腐蚀能力强的特点,但是其服役温度较低(1100 $^\circ\text{C}$),而氧化钇部分稳定氧化锆(Yttria Partially Stabilized Zirconia, YSZ)具有低热导率($0.69\sim 2.4$ $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)、高热膨胀系数($10.7\times 10^{-6}/\text{K}$)等优点,是应用广泛的高温合金表面隔热防护涂层^[4]。Shao 等^[5]研究还发现 YSZ 涂层具有较好的抗激光性能。激光对材料主要是热破坏,而 YSZ 良好的隔热性能可以减少激光热量向基体方向的传递,避免基体发生结构性破坏,有望应用于抗激光涂层。然而面对能量密度大(上千 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$)、持续时间长的高能激光武器,单一涂层已经不能满足对更高热流作用下基体的保护,并且极易失效。

烧蚀型涂层是目前研究较为广泛的抗激光涂层之一,其防护机理是涂层材料在激光作用下发生裂解、气化等吸热反应,同时大量消耗激光能量,使传递到基体的热量大幅度减少,进而达到防护目的^[6-8]。Horcher 等^[9]采用 Nd: YVO_4 ($\lambda=1064$ nm)激光器对以单斜相 ZrO_2 和玻璃颗粒为填料的有机硅烷陶瓷涂层体系进行激光裂解,研究发现,激光裂解制备的陶瓷涂层具有良好的机械性能、超疏水表面和高耐腐蚀性能。Liu 等^[10]采用前驱体浸渍热解(PIP)法

制备了 $\text{C}_f/\text{SiC}-\text{ZrC}$ 超高温陶瓷基复合材料,并采用能量为 1066 W/cm^2 的激光对其照射,发现在高能激光烧蚀作用下,基体氧化形成的 ZrO_2 是主要的抗烧蚀成分,其形貌由片状、碎片变为微纳米颗粒。致密的结构和具有高熔点成分连续抗烧蚀层是提高材料抗激光烧蚀性能的关键因素。

聚碳硅烷(Polycarbosilane, PCS)是一种重要的烧蚀型材料,在高温下会裂解生成 SiC 陶瓷,具有裂解温度高、陶瓷产率高的优点,主要用于制备 β -SiC 纤维、粉体、晶须和陶瓷复合材料^[11]。在激光防护领域,PCS 裂解可以消耗大量激光能量,生成的 SiC 具有较好的高温抗氧化性能和较高的反射率,可以与耐高温无机填料形成较致密的涂层,对基体进行二次激光防护,具有良好的抗激光效果,具有潜在的应用前景^[12]。Niu 等^[13]采用连续 CO_2 激光器研究了非晶态 SiCN 陶瓷在氩气气氛下的激光烧蚀行为,并对激光辐照过程中的非均匀温度场进行有限元模拟。结果表明,当激光功率大于 40 W 时, SiCN 发生明显的激光消融;激光烧蚀过程中的热稳定性和纳米结构演化主要取决于环境压力和局部温度,基于径向温度梯度,可将 SiCN 陶瓷的典型烧蚀面划分为三个区域:反应区、过渡区和热影响区。李静等^[14]以聚碳硅烷(PCS)和有机硅树脂为基料,加入无机耐高温填料,将制备好的浆料通过空气喷涂法在 30CrMnSi 钢表面制备涂层,并进行激光辐照实验,在低功率密度(531 与 884 W/cm^2)下辐照 4 s ,背温较低;在高功率密度(3742 与 4989 W/cm^2)下辐照 4 s ,背温明显升高,防护效果消失。

然而,PCS 高温裂解时会产生大量小分子气体,

制备涂层时会使涂层产生较大的体积膨胀并造成龟裂, 导致涂层作用不理想。有研究表明, 陶瓷添加相可以有效抑制 PCS 裂解造成的体积膨胀^[15]。在各类陶瓷填料中, 金红石型 TiO_2 具有熔点高(1850 °C)、折射率高和热稳定性好等优点^[16]; Y_2O_3 具有熔点高(2430 °C)、热稳定性好、热膨胀系数低(7×10^{-6} /K)以及热导率高(13.6 W/(m·K), 300 K, 热导率可达 27 W/(m·K))等优点^[17], 是较适合 PCS 的陶瓷添加相。

基于此, 本工作设计了一种 PCS 烧蚀型与传统 YSZ 隔热型涂层复合的多层抗激光涂层体系, 即首先采用大气等离子喷涂技术在 Ni 基合金表面制备以 NiCrAlY 为过渡层和 YSZ 为隔热层的热障涂层, 再利用料浆法以 PCS 为基料, TiO_2 和 Y_2O_3 作为添加相, 在 YSZ 涂层表面分别制备 PCS- TiO_2 (PT)和 PCS- Y_2O_3 (PY)涂层。在分析两种陶瓷添加相对 PCS 裂解行为影响的基础上, 系统研究了 425 W/cm²(低功率密度)和 2123、4246 W/cm²(高功率密度)激光辐照条件下 NiCrAlY/YSZ/PCS- TiO_2 (YPT)和 NiCrAlY/YSZ/PCS- Y_2O_3 (YPY)复合涂层体系的抗 10.6 μm CO_2 激光的烧蚀性能, 并初步探讨了相关机理, 期望为高性能抗激光涂层的设计提供一种新的思路。

1 实验方法

1.1 涂层制备

采用大气等离子喷涂技术(APS, A-2000; Oerlikon Metco, 瑞士)在经喷砂处理后的 Ni 基合金($\phi 25 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$)表面制备 50 μm 的 NiCrAlY 黏结层以及 200 μm 的 YSZ 隔热层, 喷涂参数见表 1。然后, 以 PCS 为基料, 过氧化二异丙苯(Dicumyl Peroxide, DCP)为固化剂, TiO_2 和 Y_2O_3 作为添加相, 按比例混合制备料浆(其中 PT 涂层中的 TiO_2 、PCS、DCP 和 PY 涂层中的 Y_2O_3 、PCS、DCP 的质量比均为 7:5:0.015); 将料浆超声分散 1 h 后涂覆到 YSZ 涂层表面, 置于干燥箱中进行固化, 固化工艺为: 以 10 °C/min 的速率升温至 120 °C 并保温 2 h, 随后自

表 1 YSZ 和 NiCrAlY 涂层喷涂参数^[18]

Table 1 Spray parameters of YSZ and NiCrAlY coatings^[18]

| Coatings | YSZ | NiCrAlY |
|----------------------------------|--------|---------|
| Ar/slp | 30-40 | 30-40 |
| H ₂ /slpm | 5-15 | 5-15 |
| Spray distance/mm | 90-130 | 200-300 |
| Feed rate/(r·min ⁻¹) | 15-30 | 15-30 |
| Power/kW | 38-48 | 30-40 |

由冷却至室温。经多次涂覆-固化后, 控制 PT 和 PY 涂层厚度为 300 μm , 样品分别记为 YSZ, YSZ/PCS- TiO_2 (YPT), YSZ/PCS- Y_2O_3 (YPY)。

1.2 激光考核方式

10.6 μm 的 CO_2 连续激光考核装置(常州蓝泰光电科技有限公司)如图 1 所示, 激光光斑为 $\phi 3.0 \text{ mm}$ 的圆形。使用固定在样品台上方的红外测温仪测试烧蚀过程中样品的表面温度, 测量范围为 1000~3000 °C。激光的输出功率和照射持续时间由计算机控制。

1.3 样品表征

采用涂层测厚仪(QNIX4500, 德国, 尼克斯)测量涂层的厚度, 采用光学显微镜(OM, E3CMOS, 宁波舜宇仪器有限公司, 中国)观察样品考核前后的宏观形貌。通过傅里叶变换红外光谱(FTIR, NICOLET Is10, Thermo Scientific, 美国)确定 PCS 的分子结构。采用 X 射线衍射仪(RAX-10, Rigaku 公司, 日本)对涂层的物相组成进行分析, 测试条件为 Cu K α 射线($\lambda=0.15406 \text{ nm}$)。采用同步热分析仪(TG-DSC, STA 449F3, 耐驰, 德国)表征涂层样品升温过程的质量变化及物理化学反应。使用扫描电子显微镜(SEM, Magellan 400, FEI, 美国)和能量色散光谱仪(EDS, Oxford, 英国)表征涂层的微观结构和元素分布。根据 SEM 照片记录涂层原始厚度 d_0 和激光烧蚀后的厚度 d_1 , 计算涂层的线烧蚀率= $(d_0-d_1)/d_0$ 。

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 和 Y_2O_3 添加相对 PCS 裂解行为的影响

图 2 是 PT 和 PY 涂层的 XRD 图谱, 由图可见, 原始 PT 和 PY 涂层中 PCS 未裂解, 物相较纯净, 分别为 TiO_2 和 Y_2O_3 相。

图 3 是 PT 和 PY 涂层在不同温度空气环境中裂解产物的红外光谱图。可以发现, PT 和 PY 涂层中的红外谱峰为: 2850~2920 cm^{-1} (对应 Si-CH₃ 和

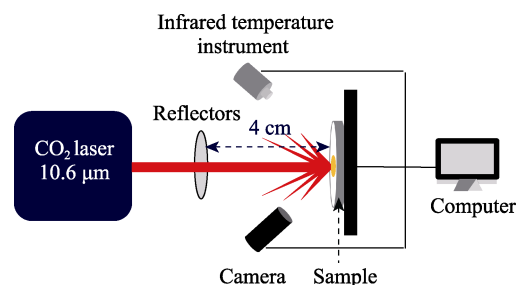


图 1 10.6 μm CO_2 激光考核装置示意图

Fig. 1 Schematic of 10.6 μm CO_2 laser examination device

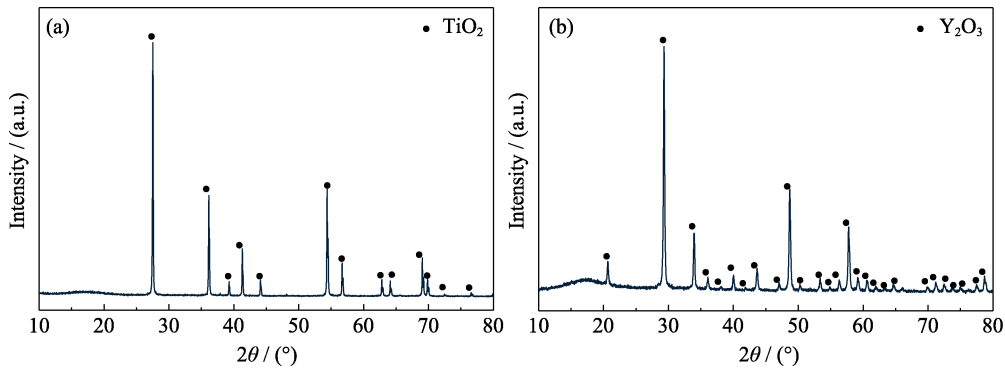


图 2 PT (a)和 PY (b)涂层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of PT (a) and PY (b) coatings

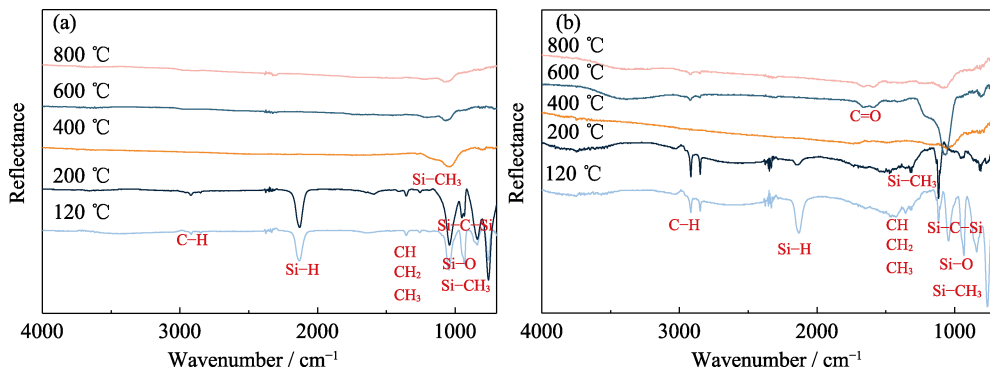


图 3 不同温度下 PT (a)和 PY (b)涂层裂解产物的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of products pyrolyzed from PT (a) and PY (b) coatings at different temperatures

Si-CH₂-Si 中 C-H 拉伸), 2130 cm⁻¹(对应 Si-H 拉伸), 1660 cm⁻¹(对应 C=O 拉伸), 1250~1400 cm⁻¹(对应 CH, CH₂, CH₃ 中的 H 拉伸), 1041 cm⁻¹(对应 Si-CH₃ 拉伸), 934 cm⁻¹(对应 Si-O-Si 和 Si-O-C 中的 Si-O 拉伸), 840 cm⁻¹(对应 Si-CH₂-Si 中的 CH₂ 的弯曲振动), 750 cm⁻¹ 附近(对应 Si-H、Si-CH₃ 的弯曲振动及 Si-C 拉伸)^[19-21]。上述结果显示, 随着温度升高, PCS 发生了去氢和去氢缩合反应, 400 °C 时 C-H、Si-H 键基本消失, 碳氢化合物气体和甲基硅烷等产物逸出, PCS 开始形成无定形三维网络结构; 当温

度达到 800 °C 时, 仅发现 Si-C、Si-O-Si 键, 说明形成无定型网络结构的反应基本结束, 可以推断 PCS 的质量损失主要发生在 800 °C 以下。

图 4 是空气环境下 PT、PY 和无陶瓷添加相的 PCS 三种涂层材料从室温到 1100 °C 的 TG 曲线和 DSC 曲线。从图 4(a)可以看出, PCS 具有较高的陶瓷产率(约 86.85%), 且 PT、PY 涂层质量损失相近。从图 4(b)可以看出, 在 391 °C, PCS 涂层的 DSC 曲线存在明显的放热峰, 而在该温度下 PT 和 PY 涂层曲线的放热峰消失, 说明加入 TiO₂ 和 Y₂O₃ 影响了

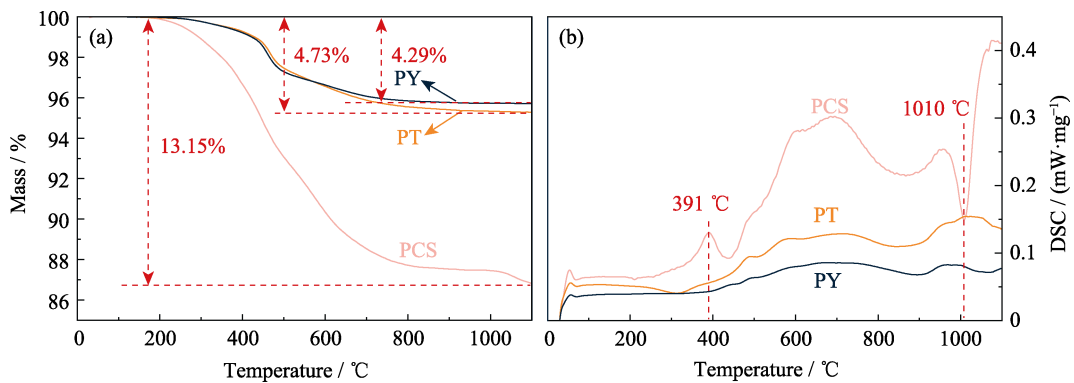


图 4 PT、PY、PCS 的 TG (a)和 DSC (b)曲线

Fig. 4 TG (a) and DSC (b) curves of PT, PY and PCS

PCS 的固化反应。

在 800 °C 以上, PCS 的质量损失小于 1%, 并且在 1010 °C 左右出现吸热峰, 说明此时 PCS 由无定形相开始转变为 SiC 和 SiO₂ 晶体。然而, 加入 TiO₂ 和 Y₂O₃ 后, PCS 的吸热峰消失或者后移。这是由于 TiO₂ 和 Y₂O₃ 添加相在 PCS 裂解过程中发生了化学反应, 影响了 PCS 裂解结晶过程。

图 5 为 PT 和 PY 涂层分别在 800、1000、1200 °C 热处理 2 h 的 XRD 图谱, 可以看出, 800 °C 热处理后, PT 和 PY 涂层不产生新相, 而在 1000 和 1200 °C 热处理后, 两种涂层中均产生 PCS 的结晶产物 SiO₂ 相, 但是并未出现其裂解产物 SiC, 这是因为涂层中的裂解产物 SiC 相被氧化为 SiO₂ 相。此外, PY 涂层在 1000 °C 热处理后开始出现 Y₂SiO₅, 在 1200 °C 热处理后主相为 Y₂O₃ 和 Y₂SiO₅, 没有观察到 SiO₂ 相, 这是因为 1000 °C 热处理时 Y₂O₃ 与 PCS 的裂解产物 SiO₂ 发生了化学反应并生成了 Y₂SiO₅, 1200 °C 热处理时 SiO₂ 相反应消耗完毕, 涂层由 Y₂O₃ 和 Y₂SiO₅ 构成。Y₂SiO₅ 具有高熔点(2070 °C)、良好化学稳定性和高折射率, 有利于提高涂层的抗激光性能^[22]。

2.2 低功率密度抗激光烧蚀行为

激光辐照过程中产生的极高温场对涂层的热破坏作用与涂层的热处理过程有一定差异。图 6 为 YPT 和 YPY 涂层未烧蚀和经 425 W/cm² 激光分别烧蚀 5、10 和 20 s 的宏观形貌。可以看出, YPT 和 YPY 涂层的烧蚀中心区域均呈黑色, 正中心区域的黑色晶体呈现彩虹色泽。YPT 涂层的过渡区(热影响区)呈蓝色, YPY 涂层的过渡区域呈黄色。两种涂层表面均存在由中心向外扩散的裂纹, 其中 YPT 涂层的裂纹较多, 并且涂层脱落较严重, 这来自于 PCS 裂解产生大的体积膨胀导致的龟裂, 以及 TiO₂ 与 YSZ 基体的热膨胀失配(TiO₂: $7 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6}$ /K, YSZ: 10.7×10^{-6} /K)^[16, 18]。此外, 由于 YPY 涂层中的 Y₂O₃

具有高热导率和低热膨胀系数, 其涂层产生的温度梯度更小, 有利于缓解热应力, 同时 Y₂O₃ 参与 PCS 的裂解过程生成了具有高熔点和低热膨胀系数(6×10^{-6} /K)的 Y₂SiO₅ 相(图 5), 相较 TiO₂ 更能抑制 PCS 裂解过程中的体积膨胀, 减少涂层表面裂纹。随着烧蚀时间延长, 两种涂层中心黑色烧蚀区域面积基本不变, 表明激光输出的热量较为均匀。

图 7 是 YPT 和 YPY 涂层经 425 W/cm² 激光分别烧蚀 5、10 和 20 s 烧蚀中心的温度曲线, 可以看出, 烧蚀时间对涂层的表面温度无显著影响。烧蚀不同时间, YPT 涂层的中心烧蚀温度基本稳定在 1240 °C, 而 YPY 涂层的中心烧蚀温度则稳定在 1710 °C。这是因为 YPY 涂层中 Y₂O₃ 相的蓄热系数(蓄热系数取决于材料的热导率、比热和密度, 其值愈大, 材料的热稳定性愈好。)比 YPT 涂层中的 TiO₂ 相更高, 涂层升温更快^[23-24]。YPY 涂层的烧蚀温度高有利于 PCS 更快地裂解生成 SiC 和 SiO₂ 相, 从而及时保护下方涂层不发生烧蚀。

图 8 分别为 YPT 和 YPY 涂层经 425 W/cm² 激光烧蚀 5、10 和 20 s 的 XRD 结果, 可以看出, 对于相同功率密度的激光烧蚀过程, 烧蚀时间对涂层产物影响不大。两种涂层主相不变, 分别为 TiO₂ 和 Y₂O₃, YPT 和 YPY 涂层经 425 W/cm² 烧蚀 5 s 后生成了 SiO₂, 随着烧蚀时间延长, SiO₂ 的衍射峰更加明显, 说明 PCS 裂解程度增大。但在该功率密度下烧蚀 20 s, YPY 涂层中均未出现图 5 中的 Y₂SiO₅ 相的衍射峰, 这可能是因为与热处理条件相比, 激光烧蚀区域更小、烧蚀时间较短, 因而生成的 Y₂SiO₅ 较少, 未在 XRD 中检测出。

图 9 为 YPT 和 YPY 涂层经 425 W/cm² 激光烧蚀 5 s 的 SEM 表面形貌, 可以发现, 两种涂层的中心烧蚀区(图 9(b, e))均呈熔融液相, 其中 YPY 涂层的中心烧蚀区较 YPT 涂层的熔融程度更高, 且产生的气孔较多。这是由于 YPY 涂层的中心烧蚀温度相

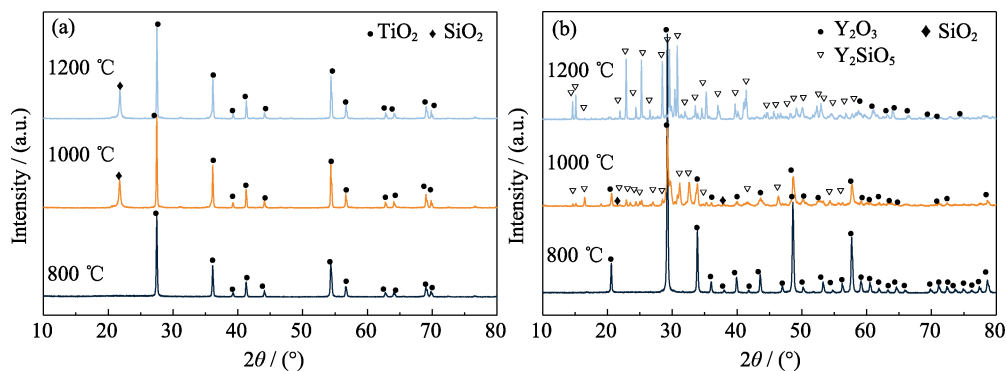


图 5 PT (a)和 PY (b)涂层在空气中不同温度热处理 2 h 后的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of PT (a) and PY (b) coatings after heat-treated at different temperatures in air for 2 h

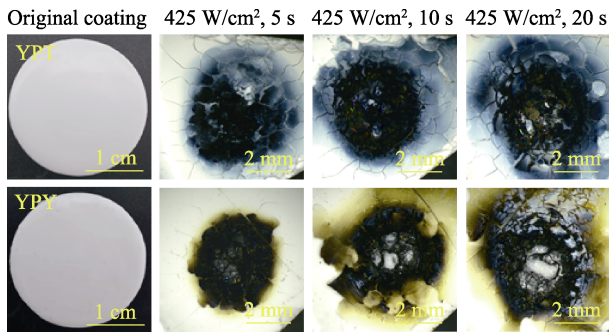


图 6 YPT 和 YPY 涂层经 425 W/cm^2 激光烧蚀不同时间的宏观形貌

Fig. 6 Morphologies of YPT and YPY coatings ablated by 425 W/cm^2 laser for different periods

较 YPT 涂层更高(图 7), 并且其升温速率和 SiO_2 产生速率更快, 导致裂解产生的气体无法及时逸出。在 YPY 涂层的过渡区(图 9(f))中存在颗粒团聚的现象, 而 YPT 涂层过渡区(图 9(c))中的颗粒则包裹于熔融液相中。根据 EDS 结果(图 9(g)), 两种涂层的熔融相产物均为 SiO_2 , 过渡区中的颗粒主要是 SiC 和 SiO_2 。但 XRD 并未发现 SiC 相(图 8), 这是因为 SiO_2 液相覆盖包裹住了 SiC 相, 使 XRD 图谱中的 SiC 峰不明显。 SiC 被包裹于液相 SiO_2 中, 将导致 YPY 和 YPT 涂层正中心烧蚀区域的黑色晶体呈现

彩虹色光泽。对比过渡区形貌(图 9(c, f))和 EDS 分析结果(图 9(g))也可看出, YPY 涂层过渡区中的 SiC 和 SiO_2 相含量更多, 这与 YPY 涂层中心的烧蚀温度高和横向热影响区更大直接相关。

图 10 是 YPT 和 YPY 涂层经 425 W/cm^2 激光烧蚀 5 s 的 SEM 截面形貌和 EDS 结果。由图 10(b, c) 可以看出, 烧蚀后的 YPT 涂层截面由三层结构组成, 顶层为熔融致密液相层, 主要含有 SiO_2 液相及被 SiO_2 包裹的 TiO_2 ; 中间层为 PCS 消耗而形成的疏松层, 疏松层中存在和下层相连的微裂纹, 在 YSZ 中间层中出现了一条横向裂纹。根据 PT 和 PY 的单层原始厚度(图 10(a, b)), 可计算出 YPT 涂层的纵向线烧蚀率约为 80.3%。YPY 涂层截面的涂层形貌(图 10(e, f))同样由三层结构组成, 顶层为熔融致密液相层; 中间层为 PCS 裂解消耗而形成的疏松层, 疏松层中存在与下层相连的微裂纹。经计算可得 YPY 涂层的纵向线烧蚀率约为 38.3%, 低于 YPT 涂层的 80.3%。

综上, 在低功率密度激光烧蚀下, 即烧蚀温度低于 $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, Y_2O_3 较 TiO_2 添加相具有更好的耐烧蚀性能。具有较高热导率的 Y_2O_3 会造成 YPY 涂层表面形成更大的热影响区域和更小的温度梯度,

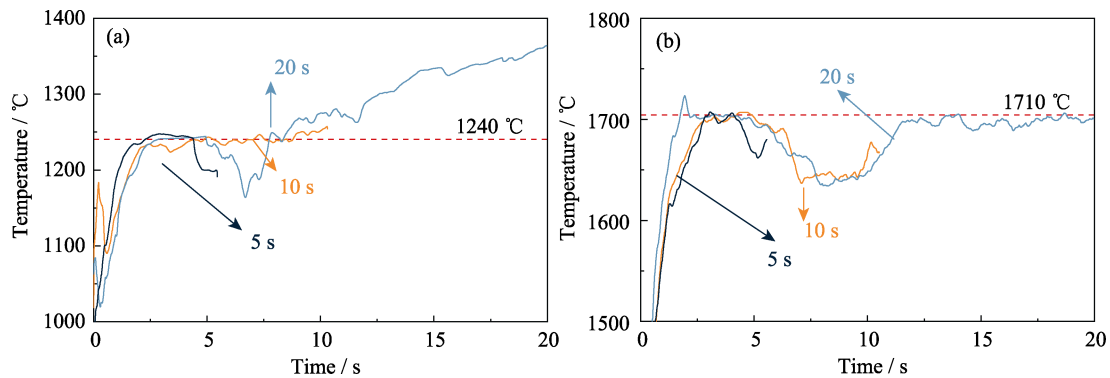


图 7 YPT (a)和 YPY (b)涂层经 425 W/cm^2 激光烧蚀不同时间的温度曲线

Fig. 7 Temperature curves of YPT (a) and YPY (b) coatings ablated by 425 W/cm^2 laser for different periods

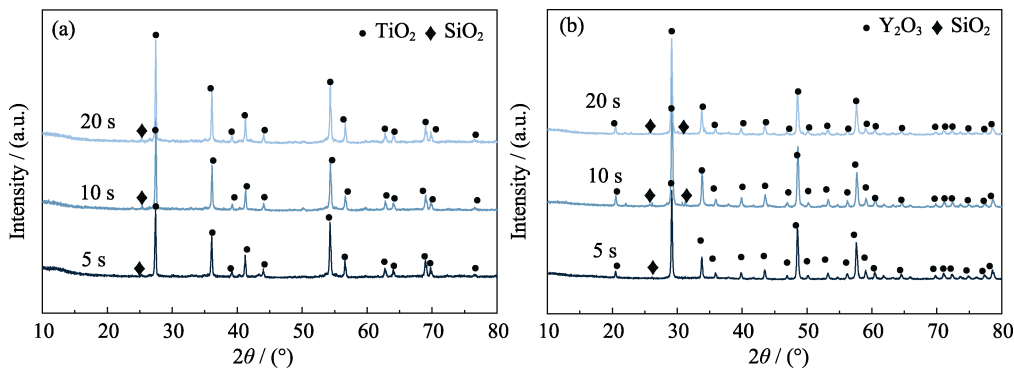


图 8 YPT (a)和 YPY (b)涂层经 425 W/cm^2 激光烧蚀不同时间的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of YPT (a) and YPY (b) coatings after 425 W/cm^2 laser ablation for different periods

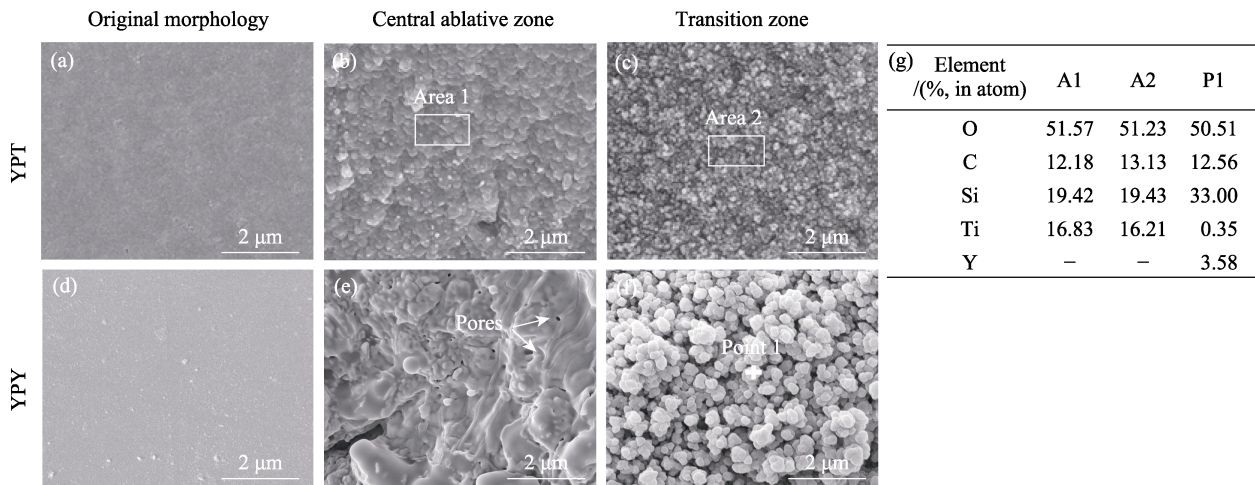


图 9 YPT 和 YPY 涂层经 425 W/cm² 激光烧蚀 5 s 的 SEM 表面形貌

Fig. 9 Surface SEM morphologies of YPT and YPY coatings after 425 W/cm², 5 s laser ablation (a, d) Original morphologies; (b, e) Central ablative zone; (c, f) Transition zone; (g) EDS results of A1, A2 and P1 points

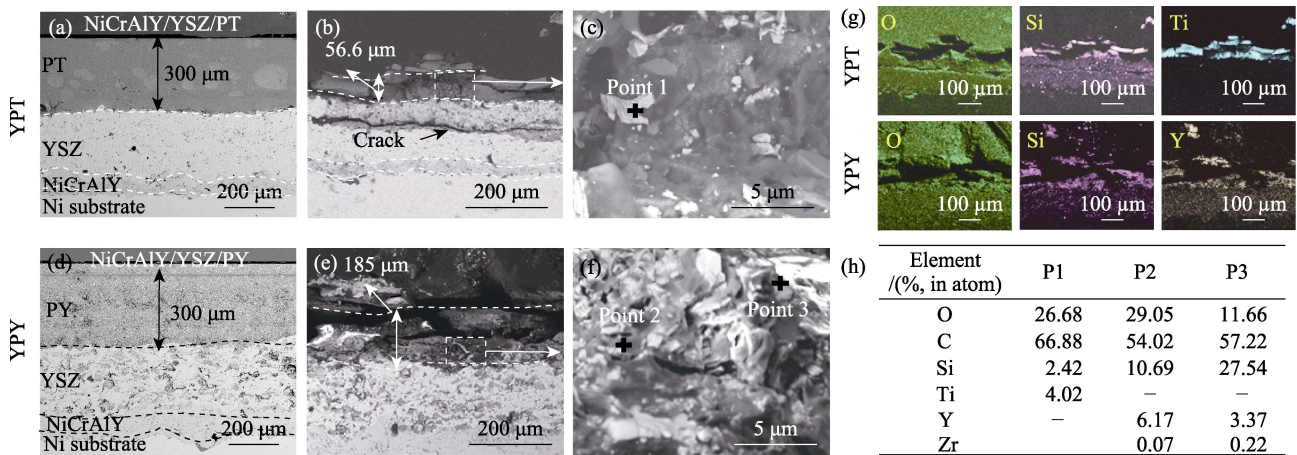


图 10 YPT 和 YPY 原始涂层(a, d)和经 425 W/cm² 激光烧蚀 5 s 的 SEM 截面形貌(b, c, e, f)及 EDS 结果(g, h)

Fig. 10 Cross-sectional original SEM morphologies (a, d), cross-sectional morphologies (b, c, e, f) and EDS results (g, h) of YPT and YPY coatings after 425 W/cm², 5 s laser ablation

从而降低涂层的热应力, 缓解 PCS 裂解过程中涂层的体积膨胀, 减少涂层中产生的裂纹数量, 使涂层在烧蚀过程中有较好的完整性。此外, YPY 涂层比 YPT 的烧蚀温度更高, 使涂层中 PCS 在烧蚀过程中迅速裂解生成 SiC 和 SiO₂ 相, 进而及时保护下方涂层, 使涂层具有较低的纵向线烧蚀率。

2.3 高功率密度抗激光烧蚀行为

图 11 为 YPT 和 YPY 涂层以及传统 YSZ 涂层经 2123 和 4246 W/cm² 激光分别烧蚀 5 和 10 s 的表面和背面形貌。需说明的是, 在这两种热流密度的激光烧蚀下, 涂层样品的表面温度均超过红外测温仪的量程 3000 °C。由图 11(a)可以看出, YSZ 涂层中间存在熔融相, 但涂层保持完好, 而 YPT 和 YPY 涂层表面出现了龟裂和部分脱落, 其中 YPT 涂层脱落更严重。这是由于 PT 和 PY 涂层是热烧蚀型涂层,

消耗激光能量的同时自身也发生了裂解损耗。图 11(b) 是 Ni 基合金背面的形貌。当激光器考核时, 激光热量由涂层传导至金属并在金属背面形成光斑, 光斑越大、越亮则代表金属基体受损伤越严重。由背面形貌可以明显看出, YSZ 涂层背面的光斑明显比 YPY 和 YPT 复合涂层更大、更亮, 这进一步证明实验设计的两种 PCS 基复合涂层比传统单一 YSZ 涂层能更好地保护基体材料, 从而提高其高激光密度下的抗激光防护性能。

图 12 为 YPT 和 YPY 涂层经 4246 W/cm² 激光烧蚀 10 s 的 XRD 图谱, 可以看出, YPT 涂层中有 t-ZrO₂ 相, 并且含量较多, 表明涂层表面烧蚀区的 PT 层几乎被消耗完全。在 YPY 涂层中发现了 Y₂SiO₅ 相, 这与热处理后的 XRD 结果(图 5(b))一致, 表明在高激光密度下 PY 涂层中的 Y₂O₃ 添加相将参与 PCS 裂解过程中生成 Y₂SiO₅ 相的热化学反应。

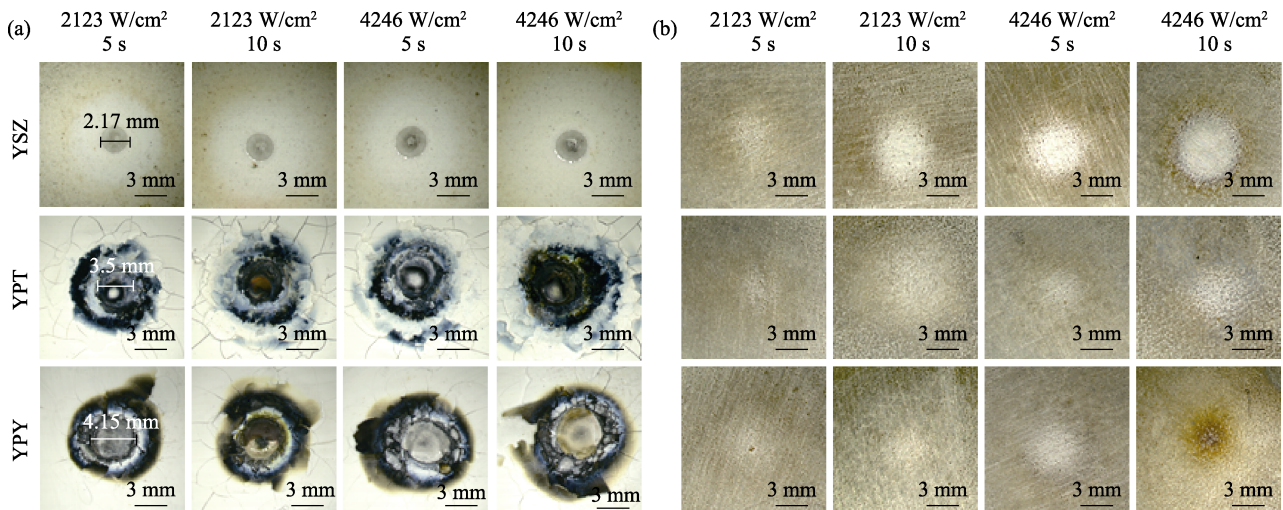


图 11 YSZ、YPT 和 YPY 涂层经 2123 和 4246 W/cm² 激光分别烧蚀 5 和 10 s 的(a)表面形貌和(b)背面形貌
Fig. 11 Surface morphologies (a) and back surface morphologies (b) of YSZ, YPT and YPY coatings ablated by 2123 and 4246 W/cm² laser for 5 and 10 s, respectively

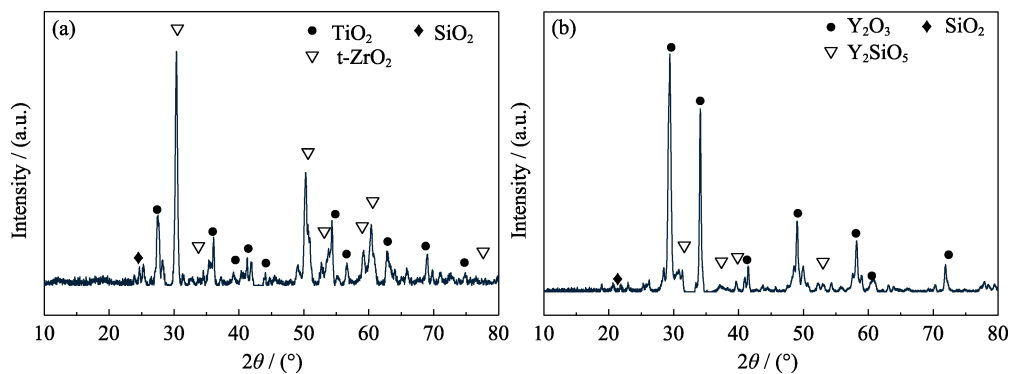


图 12 YPT (a)和 YPY (b)涂层经 4246 W/cm² 激光烧蚀 10 s 的 XRD 图谱
Fig. 12 XRD patterns of YPT (a) and YPY (b) coatings after 4246 W/cm², 10 s laser ablation

图 13 为 YSZ、YPT 和 YPY 涂层经 4246 W/cm² 激光烧蚀 10 s 的 SEM 表面形貌。对比中心烧蚀区的低倍形貌, YSZ 涂层中心熔融, 与未烧蚀区有明显分界线, 熔融区从中心向外扩散多条裂纹(图 13(c)); YPT 涂层中心烧蚀区熔融且产生鼓包, 由中心向外扩散细小裂纹(图 13(g)); YPY 涂层中心烧蚀区熔融且向下凹陷, 由中心向外扩散细小裂纹(图 13(k))。对比中心烧蚀区的高倍形貌, 激光对 YPY 和 YPT 涂层的烧蚀作用已扩展至 YSZ 层, 烧蚀后 YPT 涂层中的 ZrO₂ 晶体颗粒比 YPY 涂层更大(图 13(f, j)), 这说明 PT 比 PY 消耗得更快, 传递到 YSZ 层的热量也更多, 因此 YPY 涂层比 YPT 涂层抗激光防护性能更好。EDS 结果表明, YPT 涂层中心的 SiO₂ 产物已完全气化、挥发, 且 YPT 较 YPY 涂层中心含有较多的 Zr 元素, 同样印证了 YPT 涂层烧蚀程度更高。由过渡区的形貌(图 13(h, l))和 EDS 结果(图 13(m))可以看出, 过渡区由 ZrO₂ 和 SiO₂ 两相组成, 表明过渡区由于温度低于中心区, 仅有部分 SiO₂ 相烧蚀气

化和挥发, 该相的挥发导致涂层较疏松。结合图 9 可以发现, 经高功率密度激光烧蚀后, YPY 比 YPT 涂层的过渡区中产生更多的气孔。这是因为 YPY 涂层 PCS 裂解产生 SiO₂ 的速率更快, 涂层中心温度更高(图 7), SiO₂ 气化、挥发也更快。当 PCS 裂解产生的小分子气体和部分挥发的 SiO₂ 气体不能及时逸出涂层时, 将导致整体涂层产生较多的气孔。

图 14 为 YPT、YPY 和 YSZ 涂层经 4246 W/cm² 激光烧蚀 10 s 的中心烧蚀区的 SEM 截面形貌和元素分布图, 由图可见, 经高功率密度激光烧蚀后, 单层 YSZ 涂层由于烧结作用而更加致密, YSZ 对激光的防护作用有限, Ni 基合金基体遭受破坏, 并且出现孔洞(图 14(a))。在 YPY 与 YPT 涂层中, 尽管 PT 和 PY 涂层均已完全消耗, 涂层出现了纵向裂纹, 但 YSZ 层下部仍未受到影响(图 14(b, c))。这表明在高功率密度的激光烧蚀下, YPY 与 YPT 复合涂层相比单层 YSZ 涂层具有更好的抗激光烧蚀性能, 这与图 11 的结果相对应。这是因为两种复合涂层在激光

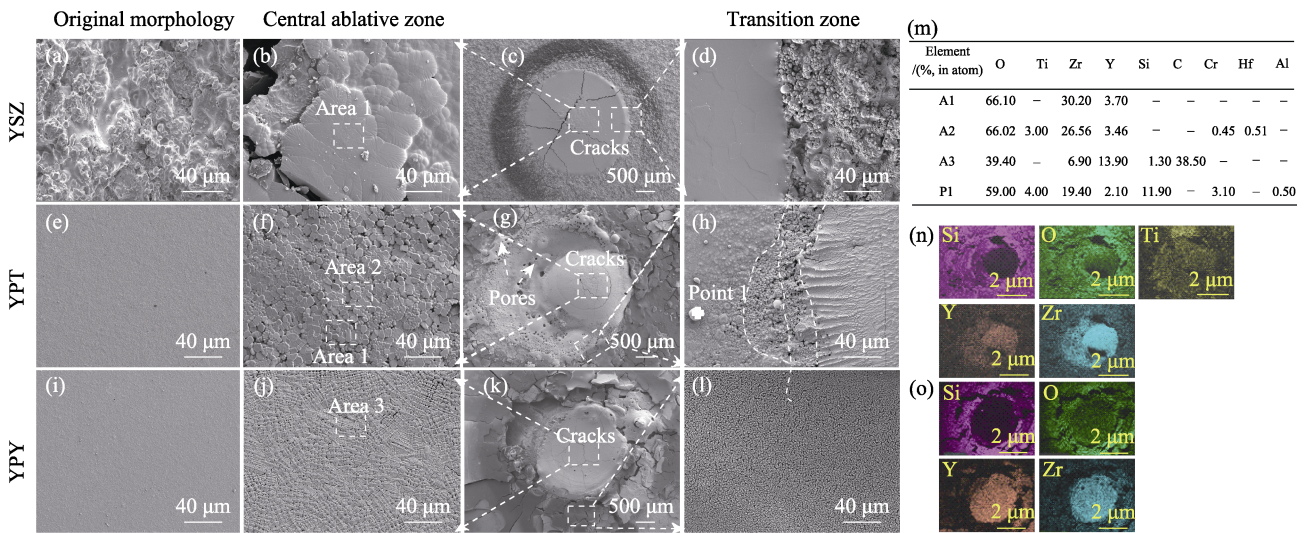


图 13 YSZ、YPT 和 YPY 原始涂层经 4246 W/cm² 激光烧蚀 10 s 的 SEM 表面形貌和 EDS 分析结果
 Fig. 13 SEM surface morphologies and EDS analyses of YSZ, YPT and YPY coatings after 4246 W/cm², 10 s laser ablation
 (a, e, i) Original coatings; (b, f, j) High magnification of central ablation areas; (c, g, k) Low magnification of central ablation areas; (d, h, l) Transition areas;
 (m) EDS results; (n) YPT element mappings; (o) YPY element mappings

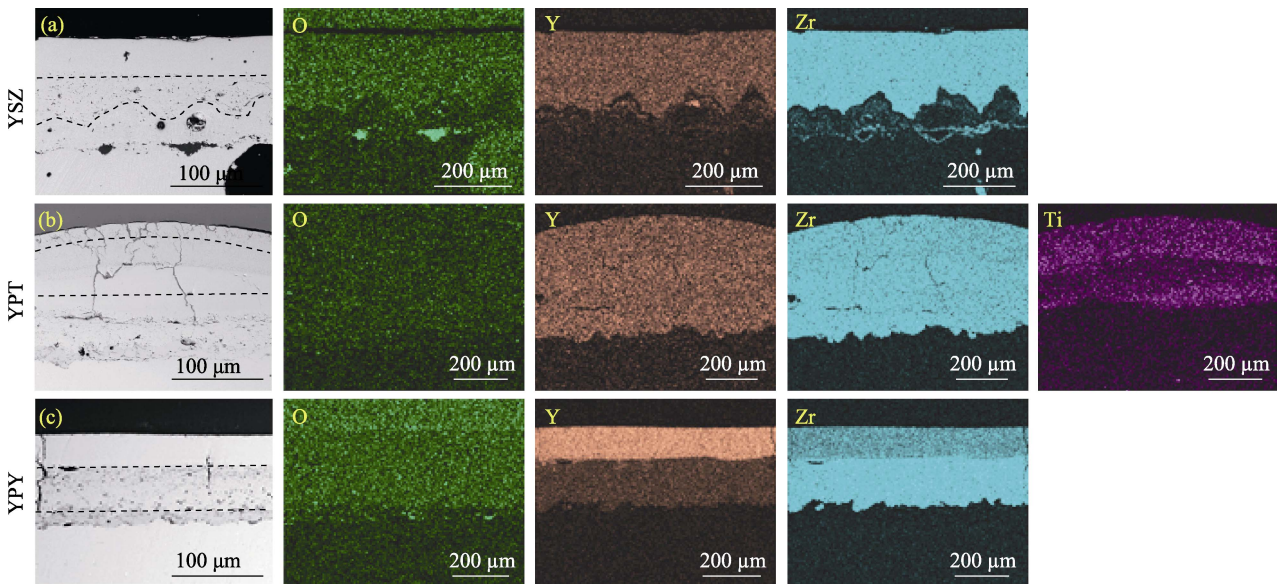


图 14 YSZ (a)、YPT (b) 和 YPY (c) 涂层经 4246 W/cm² 激光烧蚀 10 s 中心烧蚀区域的 SEM 截面形貌及其对应的元素分布图
 Fig. 14 Cross-sectional SEM morphologies and corresponding elements mapping of the central ablation area of YSZ (a), YPT (b) and YPY (c) coatings after 4246 W/cm², 10 s laser ablation

烧蚀初期, 涂层表面的 PCS 裂解会消耗大量激光能量, 且涂层 PCS 裂解后残余的 Y₂SiO₅、SiC 和 SiO₂ 相会沉积在 YSZ 涂层上, 形成致密的保护层 (图 14(b, c)), 继续对 YSZ 涂层起到激光防护作用, 从而提高其抗激光烧蚀性能。

3 结论

采用料浆法结合等离子喷涂技术在 Ni 基合金表面分别制备了 NiCrAlY/YSZ/PCS-TiO₂(YPT) 和 NiCrAlY/YSZ/PCS-Y₂O₃(YPY) 涂层。在研究 TiO₂

和 Y₂O₃ 添加相对 PCS 裂解行为影响的基础上, 重点研究了不同激光密度和烧蚀时间下 YPT 和 YPY 复合涂层的抗激光烧蚀性能, 得到以下结论:

1) TiO₂ 和 Y₂O₃ 添加相对 PCS 裂解行为和涂层形貌具有重要影响。PY 涂层比 PT 涂层表面产生裂纹更少, 涂层完整性更好。这是由于 Y₂O₃ 的热导率高和热膨胀系数小, 产生温度梯度小, 从而缓解热应力, 同时 Y₂O₃ 参与 PCS 的裂解过程生成具有高熔点和低热膨胀系数的 Y₂SiO₅ 相, 可以有效抑止 PCS 裂解过程中的体积膨胀。

2) 低功率密度激光烧蚀条件下, YPY 涂层比

YPT 的激光防护效果更好, YPT 涂层的纵向线烧蚀率约为 80.3%, 而 YPY 涂层的纵向线烧蚀率仅有 38.3%。YPY 涂层的中心烧蚀温度比 YPT 涂层高 400 °C 以上, PCS 能迅速生成 SiC 及 SiO₂ 相, 及时保护涂层内部。

3) 高功率密度激光烧蚀条件下, YPT 和 YPT 复合涂层比 YSZ 单层涂层的激光防护效果更好, 经 4246 W/cm² 激光烧蚀 10 s, 单层涂层基体遭受破坏, 复合涂层基体完好。在激光烧蚀初期, 涂层表面的 PCS 裂解并消耗激光能量, 且涂层 PCS 裂解后残余的 Y₂SiO₅、SiC 和 SiO₂ 相会沉积在 YSZ 涂层上, 形成致密的保护层, 继续对 YSZ 涂层起到激光防护作用, 从而提高其抗激光烧蚀性能。

参考文献:

- [1] 郑佳艺, 马壮, 高丽红, 等. 智能化高能激光防护材料新进展. 现代技术陶瓷, 2020, **41(3)**: 121.
- [2] Hambling D. US Army laser weapon to be most powerful ever. *The New Scientist*, 2021, **249(3323)**: 12.
- [3] 杨剑波, 宗思光, 陈利斐, 等. 高功率激光武器进展与启示. 激光与红外, 2021, **51(6)**: 695.
- [4] XIONG Y, YAN K, YU H Y, *et al.* Comparative investigation on the hot corrosion failure of YSZ and GdYb-YSZ double-ceramic-layer thermal barrier coatings under Na₂SO₄+V₂O₅ molten salts. *Ceramics International*, 2023, **49(11)**: 18678.
- [5] SHAO J, JITSUNO T, RUDOLPH W, *et al.* Study on high power CW laser's irradiation effect on yttria-stabilized zirconia coating. *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series*, 2017, **10339**: 1.
- [6] ZOU Y, ZHAO L L, YOU L J, *et al.* Preparation and numerical simulation investigation of high reflectance anti-laser-ablation coating. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(8)**: 869.
- [7] CHEN Y, PING C, HONG C, *et al.* Improved ablation resistance of carbon-phenolic composites by introducing zirconium diboride particles. *Composites Part B*, 2013, **47**: 320.
- [8] CHEN S, ZHANG C, ZHANG Y, *et al.* Effects of polymer derived SiC interphase on the properties of C/ZrC composites. *Materials and Design*, 2014, **58**: 102.
- [9] HORCHER A, TANGERMANN-GERK K, BARROSO G, *et al.* Laser and furnace pyrolyzed organosilazane-based glass/ZrO₂ composite coating system—a comparison. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **40(7)**: 2642.
- [10] LIU R, LIU X Y, WANG Y F, *et al.* Laser ablation behavior and mechanism of C_f/SiC-ZrC ultra-high temperature ceramic matrix composite prepared by PIP method. *Ceramics International*, 2021, **47(16)**: 23610.
- [11] Kiyohito, Okamura, Tadao, *et al.* Application of radiation curing in the preparation of polycarbosilane-derived SiC fibers. *Journal of Inorganic & Organometallic Polymers*, 1992, **2(1)**: 171.
- [12] FEI Y W, YU X F, TANG W H, *et al.* Study on SiC fine ceramic anti-laser reinforcement material. *Ordinance Material Science and Engineering*, 2001, **24(1)**: 39.
- [13] NIU J H, MENG S H, JIN H, *et al.* Thermal stability and nanostructure evolution of amorphous SiCN ceramics during laser ablation in an argon atmosphere. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39(15)**: 4535.
- [14] 李静, 郑轶, 罗晋, 等. 航空复合涂层材料的激光烧蚀效应. 强激光与粒子束, 2014, **26(2)**: 029003.
- [15] XIE Z F, CHEN Z H, LI Y Q, *et al.* Application of active fillers in the preparation of polycarbosilane derived ceramics. *Journal of National University of Defense Technology*, 2000, **4**: 27.
- [16] TINGA C C, CHENA S Y, LIUB D M, *et al.* Preferential growth of thin rutile TiO₂ films upon thermal oxidation of sputtered Ti films. *Thin Solid Films*, 2002, **402**: 290.
- [17] PAN Y Y, LIANG B, HONG D, *et al.* High temperature long-term service performance of TiAlCrY/YSZ coating on TiAl alloy. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38(1)**: 105.
- [18] PAN Y Y, LIANG B, NIU Y R, *et al.* Thermal shock behaviors of plasma sprayed YSZ/TiAlCrY system on TiAl alloy. *Ceramics International*, 2022, **5**: 6199.
- [19] LY H Q, TAYLOR R, DAY R J, *et al.* Conversion of polycarbosilane (PCS) to SiC-based ceramic Part 1. Characterisation of PCS and curing products. *Journal of Materials Science*, 2001, **36(16)**: 4037.
- [20] YUAN Q, SONG Y C, LI Y Q, *et al.* Synthesis and properties of a high ceramic yield thermosetting polycarbosilane. *Silicone Material*, 2011, **25(6)**: 380.
- [21] FANG Y H, HUANG M H, YU Z Y, *et al.* Synthesis, characterization and pyrolytic conversion of a novel liquid polycarbosilane. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91(10)**: 3298.
- [22] CABEZAS-RODRIGUEZ R, CIRIA D, MARTINEZ-FERNANDEZ J, *et al.* High temperature mechanical properties of polycrystalline Y₂SiO₅. *Journal of the Spanish Ceramic and Glass Society*, 2022, **61(S1)**: 60.
- [23] 王扬, 袁哲俊, 胡广义, 等. 陶瓷表面激光加热温度场的分析. 哈尔滨工业大学学报, 1999, **(3)**: 71.
- [24] 孙承纬. 激光辐照效应. 北京: 国防工业出版社, 2002.