

航天飞行器热防护涂层研究进展

王开石 匡松连

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料重点实验室,北京 100076)

文 摘 近年来,新研航天飞行器气动热环境往往具有高焓、高热流密度和长时间加热等特点,这促使防热材料的研制朝着低密度、高抗烧蚀、优良隔热等性能的方向发展。受自身材料类型的限制,无论烧蚀型(树脂基)或非烧蚀型(陶瓷基)防热材料都可以通过对烧蚀表面进行涂层处理的手段达到弥补材料性能短板,提高使用性能的目的。本文试图梳理、总结国内外近年来热防护系统用涂层材料的发展状况,探讨各自的优势和缺点,并提出了针对树脂基复合材料热防护涂层可能趋势的推测。

关键词 航天飞行器,热防护系统,涂层,烧蚀

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.06.001

Developments of Coating Materials in the Thermal Protection System of Spacecrafts

WANG Kaishi KUANG Songlian

(Science and Technology of Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The aerodynamic heating environment for spacecrafts currently under development typically possesses the following characteristics: high enthalpy, high heat flux and long heating time. This in turn has lead to the shift of active research work of heat shield materials, e.g., phenolic-resin based composites, towards enhancing properties such as higher ablation resistance, good heat insulation and even lower densities. To overcome the limitation of materials' intrinsic properties and to improve their performances, both ablative (resin based) and non-ablative (ceramic based) types of heat shield materials can be further optimized by applying functional coating materials on top of the ablation surface. This review has focused on the recent research effort on the coating material for different thermal protection systems and categorized them into two major types: ablative and non-ablative. Having obtained a comprehensive understanding about their pros and cons, a possible solution is proposed at the end of this article for resin-based ablative composites: coatings consist of silicon-based preceramic polymers that can be cured around the same temperature as phenolic resin but ceramized in-situ during flight.

Key words Spacecraft, Thermal protection system, Coatings, Ablation

0 引言

近年来,国家载人登月、深空探测、临近空间飞行器等项目的逐步深入,都对防热材料提出了更为苛刻的使用要求。在这样的应用条件下,气动热环境正向着高焓、高峰值热流密度和长时间加热的方向发展,而对防热材料的需求却在保证良好的抗烧蚀和隔热性能的同时,达到进一步轻质化、低成本化的目标,以

提高有效载荷比,降低使用成本。大面积防热材料不但要经得起长时间的高温气流冲刷,而且还要求冲刷后的外形变化不大,表面保持平整,以保证飞行器良好的气动外形,从而实现远程精确制导的目的。这对飞行器的热防护技术与结构设计都提出了严峻的考验。

我国现有的热防护技术在大面积树脂基烧蚀防

收稿日期:2016-04-05;修回日期:2016-07-29

作者简介:王开石,1983年出生,博士,主要从事防热材料的研究。E-mail:45873365@qq.com

热复合材料和相应的烧蚀锥形耐热涂层两个方面都亟需提高。目前,国内轻质树脂基烧蚀耐热复合材料已成功降至 0.9 g/cm^3 水平,并被包括探月返回器在内的多项型号采用。然而,在未来更长飞行时间的应用当中,现有材料的烧蚀后退量会随着烧蚀时间、热流密度、总加热量等参数的成倍增加而显著增大,这所带来的烧蚀耐热材料长时严苛热环境考验后的表面质量控制问题一直是该领域技术攻关中的难点。

航天飞行器热防护系统(TPS)通常分为树脂基和陶瓷基防隔热材料两大体系。两大体系各具优势,均可通过表面涂层处理的方式提高其使用性能。传统防隔热涂层材料可大致分为树脂基和陶瓷基防隔热涂料两种。本文试图梳理、总结国内外近年来热防护系统用涂层材料的发展状况,探讨各自的优势和缺点,并提出针对树脂基复合材料热防护涂层的可能趋势。

1 树脂基耐热涂料

有机烧蚀涂料主要是利用有机聚合物裂解碳化的耐烧蚀性抵消气动加热带来的飞行器表面温度上升。例如,在氧-乙炔火焰(3 310.8 K)的烧蚀条件下,酚醛树脂的线烧蚀率(AR值)为 0.112 mm/s ,优于1010钢的 0.336 mm/s ^[1]。国内外树脂基体材料的研究也伴随着科技水平的进步和型号任务的需要发生了巨大的演变。在美国,“民兵1A”采用了 Avcoat(环氧树脂加聚酰胺等)外耐热材料, MX—2 使用的是丁腈橡胶/三元乙丙橡胶的混合物,而“北极星A2”则应用了 801 耦合剂/ODR332 树脂喷涂的外耐热层^[2]。20世纪70年代,耐热树脂多为醇酸树脂、环氧改性树脂、酚醛改性树脂等;而近年来,更多采用有机硅改性环氧树脂、硼改性酚醛树脂、耐高温氰酸酯以及多种树脂的复合物^[2-4]。它们作为涂层的基材应当符合如下性能要求:低线烧蚀率,高产气率,高成碳率,良好的粘接性能^[5]。除树脂基体外,有机烧蚀涂料一般根据应用条件不同需添加特种助剂和功能性填料,以完善涂层的综合性能。功能性填料的选用需考虑它与树脂基材的匹配性,能够降低涂层质量和热导率的低密度性,通过与碳化层反应释放能量的反应活性,以及作为增强型填料提高涂层机械强度和抗气动冲刷的能力^[5]。表1比较了几类主要耐热涂层材料的优缺点^[6]。从表中可以看出硅橡胶和酚醛类耐热涂层普遍存在着工艺性较差的问题,而力学性能突出、工艺性也较好的环氧类耐热涂层的烧蚀性能却不尽如人意。

为了提高环氧类耐热涂层的烧蚀性能,近年的研究趋势是采用有机硅改性环氧树脂^[6-9]和对复合材料体系的增韧^[10]。赵英民等^[6]以有机硅改性环氧树

脂为基体,添加由氢氧化铝、硼酸等散热无机物,增强涂层抗气动烧蚀能力的短切玻璃纤维和增强涂层隔热效果的玻璃空心微球组成的填料制得了适用于 $350\sim 400^\circ\text{C}$ 的低温挥发散热隔热涂层。当2 mm厚的涂层涂覆在2 mm厚的LY12铝合金基底上并进行小板隔热试验(加热420 s,峰值 400°C)时,基材背温保持在 250°C 以下,具有良好的防隔热效果。张海鹏等^[7]也开展了类似的工作,除氢氧化铝和硼酸作为填料外,增加了多聚磷酸铵的使用,使填料各组分在 $200\sim 500^\circ\text{C}$ 的分解反应分布更为均衡,涂层材料的目标使用温度也因而提高到 500°C 。郭亚林等^[8]在比较了室温硫化硅橡胶体系(SDL-1-41),环氧树脂(E-51)和苯基硅树脂改性的E型环氧树脂后,最终采用了工艺性、力学和热性能兼备的后者。作者在 500°C 马弗炉条件下对2 mm厚的涂层材料进行了5 min的耐热性测试,结果表明材料无开裂、无鼓包、无发烟现象;如果在1 mm厚的钢板上涂覆0.44 mm的涂层,5 min内背壁温升亦不高于 250°C 。

表1 几类主要树脂基耐热涂层体系的性能对比

Tab.1 Pros and cons of 3 major categories of organic heat-resistant ablative coatings

涂层	优点	缺点
硅橡胶	抗冲刷能力高,烧蚀性能好	粘接性能差,易脱粘分层
酚醛类	线烧蚀率低,碳化层较坚硬	较脆,高低温交变时易开裂
环氧类	力学性能较优,可室温固化	韧性差,烧蚀及抗强气流冲刷能力差

郑天亮等^[9]对比了利用有机硅改性环氧和酚醛树脂制备低密度($0.4\sim 0.6 \text{ g/cm}^3$)高温烧蚀耐热涂层的实用性能,发现有机硅改性环氧树脂具有更低的线烧蚀率($0.16\sim 0.24 \text{ mm/s}$)和质量烧蚀率 $[0.11\sim 0.14 \text{ g}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})]$ 。在低密度烧蚀耐热涂层的研究方面,美国于1966年第一次制得了添加二氧化硅空心微球的密度为 0.784 g/cm^3 的有机硅树脂涂层,之后通过使用酚醛树脂将密度降至 0.57 g/cm^3 ,现在已经降到 0.5 g/cm^3 以下,而我国普遍使用的烧蚀耐热涂层依然保持在 $0.8\sim 0.85 \text{ g/cm}^3$ 的范围。郑天亮等通过添加油层包裹的体积可膨胀蛭石,表面改性的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 空心微球和酚醛空心微球等多种类功能填料将涂层密度降低到 $0.4\sim 0.6 \text{ g/cm}^3$ 。他们所使用的环氧和酚醛两种涂层体系均能在 750°C 保持高于50%的残碳率。

针对环氧类耐热涂层的局限,一种以韧性环氧树脂加成碳稳定剂的涂层材料体系最近由左瑞霖等^[10]公布,并被证实可以用于中低热流环境下的长时耐热^[11]。作者在三种候选树脂体系中挑选了酚醛环氧/溴化环氧复合体系,充分利用了酚醛环氧的成碳宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016年 第6期

能力和溴化环氧的阻燃抗氧化能力。该体系在 400~800℃ 内均能保持 13% 的残碳率(800℃)。另一方面,成碳剂的引入(30wt%~90wt%)极大地提高了涂层的残碳率。当添加 90wt% 成碳稳定剂时,800℃ 涂层残碳率从 13% 上升到了 38%,同时涂层力学性能也显著提高(拉伸强度从 5.67 上升至 13.4 MPa)。作者对样品在马弗炉 800℃ 烧蚀测试之后发现 Si、O 元素含量上升,伴有烧结反应的特征出现;5 min 过后,残碳率保持为 38%~47%。

上述树脂基耐热涂料体系具备以下共性。

(1) 基体材料仍然以改性环氧树脂和酚醛树脂两大体系为主流,有机硅改性环氧树脂通过硅元素的引入增加了涂层碳化层在高温冲刷下的稳定性,从而提高了涂层耐烧蚀性。

(2) 如文献[10]所示,涂层残碳率的显著提高依赖于占大质量分数的成碳稳定剂的引入(可高达 90wt%)。

(3) 各树脂基耐热涂层材料通过功能填料分散热的原理非常类似,填料密度在 1.2 g/cm³ 左右,热导率约为 0.2~0.3 W/(m·K)。唯有韧性环氧体系^[10]显示出较突出的力学性能(表 2)。

(4) 目标使用温度普遍集中在 400~800℃ 的中温区,属于中低热流环境。

表 2 几种有机耐热涂层的性能对比^[6-10]

Tab.2 Summary of properties of several organic heat-resistant coatings

基材体系	密度/ g·cm ⁻³	热导率/ W·(m·K) ⁻¹	比热容/ J·(g·K) ⁻¹	线烧蚀率 /mm·s ⁻¹	附着力 /MPa	工作温度 /℃
改性环氧	0.85	0.24	1.53	-	-	≤400
改性环氧	1.28	0.28	-	0.116	11.84	500
改性环氧	1.26	0.22	1.72	-	-	500
改性环氧	0.5	0.11	-	0.20	3.8	800
韧性环氧	1.3	0.27	1.65	-	-	800
TMD	-	0.23	1.97	-	-	-
战斧	1.37	0.43	1.46	-	-	-

2 陶瓷基耐热涂料

一般说来,陶瓷基耐热涂料更适合于长时间>800℃ 的服役环境里。它所具备的耐高温、耐化学腐蚀、抗氧化等特性是树脂基耐热涂料所难以企及的,因此广泛应用于航空、航天以及民用领域。主流的陶瓷涂层制备技术为热喷涂、气相沉积(PVD,CVD)、热化学反应法等。2002 年,北美高性能陶瓷涂层总价值 9.8 亿美元的市场中,排名前三的技术为:热喷涂占 51.7%,CVD 占 22.1%,PVD 占 18.8%^[12]。由于陶瓷(特别是氧化物)在高温氧化环境下所具有的天生宇航材料工艺

优势,Al₂O₃、MgO、Cr₂O₃、HfO₂、SiO₂、SiC、TiO₂、ZrO₂ 等材料便成了陶瓷涂层的主要选材对象。

相比于气相沉积的方法,热喷涂的沉积速率更高,物耗相对较小^[13]。目前已有包括火焰喷涂、电弧喷涂、等离子喷涂、高速氧燃料火焰喷涂、爆炸喷涂等多种方法得到了不同程度的工业应用。这几种典型方法的粒子冲击速度由低到高从 150 m/s(火焰喷涂)到 1 500 m/s(爆炸喷涂),整整提高了 10 倍;它们虽然热源不同,但都是通过瞬时加热(每种方法的温度都在 3 000℃ 以上,其中等离子喷涂达到了 12 000℃)并加速金属或陶瓷原料,使之以极高的能量撞击基底表面并得以沉积成为涂层。而且,冲击速度越快,涂层孔隙率越低(低至 0.5%~2%)且与基底的结合强度越高(80~100 MPa)。热喷涂尤其适用于高温合金(例如,FeCrAlY),超高温金属基陶瓷涂层(例如,Wc/CoNiCr/Cr_xC_y)等拥有难熔元素的材料制备^[14]。另外,近年出现了将自蔓延高温合成技术与传统热喷涂技术相结合,将高放热反应体系材料在喷涂过程中完成熔化、反应合成并沉积的过程,已制得 MgSiO₄、Al₂O₃-TiO₂、Al₂O₃-TiB₂ 等复合陶瓷涂层^[15]。

热化学反应法的工艺简单、操作方便、成本较低,也常被用来制备陶瓷涂层材料。例如,Cr₂O₃ 可以与陶瓷粘结相一起制成料浆,在 1 050~1 300℃ 烧结形成较为致密的陶瓷涂层,被用于镍基合金表面,且具有优良的抗氧化性、抗热震性和抗高温疲劳性^[16-18]。黎仕增等^[19]利用 La₂O₃ 为添加剂改善 Al₂O₃ 陶瓷涂层的微观结构及性能,也取得了更好的烧蚀性能。

在极端应用环境下(长时间超过 1 600℃),其温度已经超过了很多常见陶瓷(Al₂O₃,SiC 等)的熔点,使之不再适用。此时,超高温陶瓷(UHTC)涂层是理想的选择。它们往往采用如 W、Hf、Zr 等难熔元素的氧化物、硼化物或碳化物为主要原料,高温抗氧化能力极强。王德朋等^[20]用等离子喷涂的方法在钢基底上制备了 HfC 陶瓷涂层,在表面温度约 3 000℃、焰流速度 2.5Ma、热流 5 300 kW/m²、烧蚀时间 3 s 的状态下,其线烧蚀率为 0.019 mm/s(HfC 涂层在火焰灼烧和气流冲刷下大部分剥落,而且烧蚀时间短)。而用化学气相沉积法制得的 ZrC 陶瓷涂层已在 C/C 复合材料基底上取得了良好的效果。在焰温 2 800℃、烧蚀 240 s 的条件下,成分为 ZrC_{0.7} 的涂层试样能够形成致密的氧化物层阻止热流直接冲刷 C/C 基底,其质量烧蚀率为 1.1×10⁻⁴ g/(cm²·s),线烧蚀率为 0.3×10⁻³ mm/s^[21]。周海军等^[22]通过在 ZrB₂ 中添加 20wt%~30wt% 的 SiC 改善其高温抗氧化性制得 ZrB₂-SiC 复合陶瓷涂层(1 500℃ 惰性气氛烧结处理),经 1 500℃、600 s 氧-丙烷火焰烧蚀,涂层保持完整,无

明显烧蚀痕迹。

除了高温合金基材,高温陶瓷基复合材料性能的提高也受益于具有高辐射率的陶瓷涂层的使用。美国航空航天局(NASA)在20世纪70年代研发了RCG(Reaction Cured Glass)^[23]并于1990年代改进得到TUF1(Toughened Uni-piece Fibrous Insulation)两种涂层体系^[24]。RCG涂层由SiB₄高辐射剂、SiO₂、B₂O₃黏结剂组成,经1373 K烧结,形成0.38 mm厚、密度>0.38 g/cm³的成品。它的长时使用温度达到了1640 K(近1400℃)。而TUF1作为一种梯度化设计的涂层体系,在改进了RCG抗冲击力较弱的缺点后,不仅保持成分、密度几乎不变,还将使用温度提高到了1813 K(应用型号:2006年发现者号,X-51A)^[25]。最近,美国研发了一类高辐射低催化“高效钽基涂层”(HETC)材料。它包括TaSi₂(基体材料)、MoSi₂(抗辐射剂)、WSi₂(抗氧化剂)、B₂O₃-SiO₂在内的4种主要原料,密度仅为0.4 g/cm³,但设计使用温度达到了2000 K^[26]。

然而,目前尚无专为树脂基复合材料工业级应用的陶瓷涂层出现。NASA Glenn Research Center等以离子喷涂的方法在C_f/PI复合材料(T650-35/PMR-15)上沉积了Cr₃C₂-NiCr和WC-Co涂层,但发现其隔热性能差,涂层和基体之间线胀系数不匹配等一系列问题^[27-28]。哈尔滨工业大学的张艳良等^[29]试图同样以热喷涂的方式在C_f/PI上制备以Al或Zn为“打底材料”、密度较低的Al₂O₃涂层。该文作者在实验中发现原料Ni-3%Al粉末在焰流中发生放热反应,使熔融粒子的温度远高于其熔点,因此当高温粉末撞击树脂基复合材料时,基体发生烧蚀现象,易使所制备的涂层剥离脱落。如果使用Al先做打底,基体存在同样的烧蚀问题;但若换作熔点较低的Zn,涂层体系制备实验成功,但所测剪切强度10.45 MPa结果存疑且无任何烧蚀数据支持。

综上所述,陶瓷基防热涂层的制备具有以下特点。

(1)使用温度高、时间长,烧蚀量极小,耐烧蚀能力较有机烧蚀涂层优异;

(2)主要应用在金属、陶瓷或C/C基复合材料等高温基底上,目前专为树脂基复合材料开发并得以工程应用的陶瓷涂层尚为空白;

(3)涂层本身的处理过程受难熔元素或烧结过程的限制,往往涉及高温、高能技术措施,几乎无室温或低温处理的可能性。

3 针对树脂基防热材料的热防护涂层可能发展趋势

从YAJIMA、FRITZ和RAABE等人^[30]在20世纪70年代分别通过polycarbosilane原料制得SiC陶瓷

开始,高分子制备陶瓷(Polymer Derived Ceramics, PDCs)已经经历了40年的发展历程,并在陶瓷纤维、涂层、超高温陶瓷(可达2000℃)、电磁功能性应用等方面取得了长足的进步。如今,PDC家族里二元(Si₃N₄, SiC, BN, AlN)、三元(SiCN, SiOC, BCN)以及四元(SiCNO, SiBCN, SiBCO, SiAlCN, SiAlCO)体系都已被成功制得,并且以碳纤维为增强相、PDC为基材的陶瓷基复合材料(CMC)也在航天、汽车部件等领域得到实际应用。PDC陶瓷具备且不限于以下几个特点^[30]。

(1)传统陶瓷制备方法必须依赖于陶瓷粉末的烧结,而且原料纯度、元素混合的均匀性、烧结助剂的使用等因素在很大程度上限制了陶瓷的更广泛应用。而PDC却不存在上述问题。

(2)陶瓷前驱体通常作为热固性高分子,在原始低黏度的条件下能够利用传统有机高分子塑形的办法制备各种形状的产品,例如高分子渗透烧结(PIP)、喷射模塑法、树脂传递膜成形(RTM)以及尤为重要的低维度涂层成形。

(3)PDC陶瓷以其非晶态的微观结构、独特存在的“碳纳米域(carbon nano-domain)”等特点拥有了突出的高温蠕变、抗氧化、相分离等热力学性能。

截至目前,国内外对于利用陶瓷前驱体制备陶瓷涂层的研究几乎都还集中在金属基底上,但已经具备向其他基底(例如树脂基复合材料)转移的技术条件。赵雪莲等^[31]利用聚硼硅氮烷(PBSZ)和活性填料在1000℃、N₂条件下制得50 μm厚的均匀、致密涂层,并通过了30 h、900℃氧化,涂层结合良好。类似的,聚碳硅烷(PCS)、SiC纳米颗粒以及Al粉作为原料,以同样条件在不锈钢基底上也可制得50 μm厚的SiC/Al₂O₃复相陶瓷涂层,但未经高温氧化考核^[32]。从考虑金属高温长时运行的实际角度出发,K. Wang等^[33-36]则为镍基高温合金(Inconel 617)设计了一套双层复合陶瓷涂层体系:以全氢硅氮烷(PHPS)为粘接层、聚硅氧烷(PHMS)和纳米级至亚微米级抗氧化活性填料ZrSi₂为顶层,低温固化后在800℃的氧化环境下即可制得性能优良的陶瓷涂层,并顺利通过200 h静态氧化试验考核,界面结合良好,表面无剥落,金属基底无氧化腐蚀,具有极大的应用潜力。

4 结语

总的说来,一方面,我国未来航天飞行器热防护系统受树脂基烧蚀防热复合材料性能发展的制约,在高温长时及强热流领域亟需提高;另一方面,现有有机烧蚀涂层已达使用极限,而陶瓷涂层在高温环境下的巨大性能优势却因为制备温度过高等原因难以在宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016年 第6期

树脂基复合材料基底上得以实际应用。因此,通过新兴原材料体系和创新性的材料制备方法,在树脂基复合材料烧蚀表面增加无机陶瓷涂层材料,将可能成为一种解决上述科技难题,充分挖掘并提高现有树脂基复合材料的使用性能,且拥有较低成本的方案。

参考文献

[1] 孙曼灵.环氧树脂应用原理与技术[M].北京:机械工业出版社,2002:359-368.

[2] 颜梅,等.有机硅耐烧蚀材料的研究进展[J].有机硅材料,2001,15(2):24-27.

[3] 郑顺兴.烧蚀材料与耐烧蚀酚醛树脂[J].南京航空航天大学学报,1996,28(2):15-17.

[4] 张多太.环氧隔热耐烧蚀涂料及酚醛树脂烧蚀现象[J].涂料工业,1999(12):22-25.

[5] 马天信.有机消融涂层隔热机理及组成分析[J].制造技术研究,2013(2):10-16.

[6] 赵英民,等.高效隔热涂层应用研究[J].宇航材料工艺,2001,31(3):42-44.

[7] 张海鹏,等.耐烧蚀隔热涂层的研制[J].宇航材料工艺,2012,42(5):69-71.

[8] 郭亚林,等.某固体发动机壳体外防热涂层研究[J].宇航材料工艺,2003,43(3):21-24.

[9] ZHENG Tianliang, et al. Study on low density and heat-resistant ablative coating [J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2005, 18(4): 372-377.

[10] 左瑞霖,等.环氧类韧性耐烧蚀隔热涂层的研制与表征[J].宇航材料工艺,2011,41(2):72-75.

[11] 罗焱.烧蚀锥形防热涂层技术通过鉴定[J].宇航材料工艺,2012,42(6):108.

[12] 唐绍裘.高性能陶瓷涂层——材料、技术及应用市场[J].陶瓷研究,2002,17(3):24-26.

[13] 蔡建平,等.热喷涂陶瓷涂层[J].机械工程材料,2000,24(1):5-7.

[14] 刘耀斌,等.陶瓷涂层热喷涂制备工艺[J].现代技术陶瓷,2004,99:45-48.

[15] 孙方红,等.反应热喷涂制备陶瓷涂层的研究进展[J].材料保护,2013,46(4):48-50.

[16] 苑英志,等.镍基高温合金陶瓷涂层的制备及性能表征[J].电镀与涂饰,2013,32(4):73-76.

[17] 张书品,等.不同配比 Cr_2O_3 陶瓷涂层耐磨性能评定[J].热加工工艺,2013,42(2):125-126.

[18] 胡鹏,等.Ni基合金高温抗氧化陶瓷涂层的制备及性能表征[J].热加工工艺,2013,42(8):145-147.

[19] 黎仕增,等. La_2O_3 对钢基陶瓷涂层组织与性能的影响[J].热加工工艺,2013,42(4):152-160.

[20] 王德朋,等.HfC陶瓷涂层的制备与性能分析[J].广东有色金属学报,2006,16(1):19-21.

[21] 熊翔,等.化学气相沉积 ZrC 陶瓷涂层的微观结构和抗烧蚀性能[J].中国材料进展,2011,30(11):18-24.

[22] 周海军,等. ZrB_2 -SiC 超高温陶瓷涂层的抗烧蚀性能研究[J].无机材料学报,2013,28(3):256-260.

[23] HOWARD E. GOLDSTEIN, et al. United States Patent 4093771, June 6, 1978.

[24] DANIEL B. LEISER, et al. United States Patent 5079082, Jan. 7, 1992.

[25] 鲁芹,等.高超声速飞行器陶瓷复合材料与热结构技术研究进展[J].硅酸盐学报,2013,41(2):251-260.

[26] DAVID A S, et al. Lightweight TUFROC TPS for Hypersonic Vehicles[R]. Canberra, AIAA 20067945.

[27] MEADOR M A, et al. Coatings for high temperature polymer composites[R]. International SAMPE Symposium and Exhibition, 2001.

[28] IVOSEVIC M, et al. Microstructure and properties of thermally sprayed functionally graded coatings for polymeric substrates[R]. International thermal spray conference and exposition, 2003.

[29] 张艳良,等.高温树脂基复合材料防护用轻质陶瓷涂层的制备[J].焊接学报,2005,26(3):5-8

[30] COLOMBO P, et al. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(7): 1805-1837.

[31] 赵雪莲,等.活性填料对聚硼硅氮烷制备不锈钢陶瓷涂层性能的影响[J].人工晶体学报,2013,42(3):548-551

[32] 肖平,等.新型化学反应法制备 $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复相陶瓷涂层[J].中国表面工程,2009,22(6):24-29

[33] WANG K, et al. Control of surface energy of silicon oxynitride films[J]. Langmuir, 2013, 29: 2889-2896.

[34] WANG K, et al. The conversion of perhydropolysilazane into SiON films: bonding states characterized by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(12): 3722-3725.

[35] WANG K, et al. High performance environmental barrier coatings, Part II: active filler loaded SiOC system for superalloys [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31(15): 3011-3020.

[36] GÜNTHER M, et al. High performance environmental barrier coatings, Part I: passive filler loaded SiCN system for steel [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31(15): 3003-3010.