文章编号:1673-9981(2022)01-0057-11

高温红外隐身涂层材料研究进展

刘鹏1,2,殷举航3,罗雄光4,谭信2,姜林文1,张小锋2

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院,浙江 宁波 315211; 2. 广东省科学院新材料研究所,现代材料表面工程技术国家工程实验室,广东省现代表面工程技术重点实验室,广东 广州 510650; 3. 电子科技大学 国家电磁辐射控制材料工程技术研究中心,四川 成都 610054; 4. 华鑫激光科技有限公司,广东 东莞 523718)

摘 要:随着现代飞行器速度的不断提高,其热端部件的服役温度越来越高,红外辐射能量也不断增强,从而增加了飞行器在飞行过程中被红外侦测和识别的风险,如何提高飞行器在高温环境下的红外隐身能力成为了军事领域的热点问题之一.目标的红外辐射强度由目标表面的温度和目标表面的发射率决定,所以利用低红外发射率涂层涂覆在飞行器表面,从而降低目标表面的红外发射率,是提高飞行器红外隐身性能的一种便捷、有效的方法.然而,飞行器服役环境通常较为恶劣,为

满足其日趋严苛的工程应用需求,需研制出具有更高耐温及耐腐蚀性能的红外隐身涂层. 综述了目前几大热门的红外隐身涂层材料和涂层的工艺发展情况,并对涂层性能优化方面进行了阐述,展望了红外隐身涂层材料未来的发展趋势.

关键词:高温;红外隐身材料;红外隐身涂层;低发射率

中图分类号:TB35 文献标志码:A

引文格式:刘鹏,殷举航,罗雄光,等. 高温红外隐身涂层材料研究进展[J]. 材料研究与应用,2022,16(1):57-67. LIU Peng, YIN Juhang, LUO Xiongguang, et al. Research Progress of High Temperature Infrared Stealth Coating Materials [J]. Materials Research and Application,2022,16(1):57-67.

1 背 景

随着现代科技的迅猛发展,我国在航空航天领域的关注与投入也逐渐增加,持续在航空航天领域取得突破性进展及成就,是抢占未来科技发展的制高点的重要战略手段.随着军事技术的不断发展,飞行器在战场中的作用和地位不断提高,而与此同时现代化的侦察、瞄准技术也达到了相当高的水平,使得飞行器的生存能力受到严峻考验.为了提高飞行器的生存能力,于是应运而生了隐身技术[1-3].所谓隐身技术是指通过改变目标发出的可探测性的特征信息,抑制其发出的信号,从而降低

其被探测发现、跟踪和打击的风险,达到提高军事目标生存能力的一门综合技术. 隐身技术主要包括红外隐身、雷达隐身、可见光隐身和磁隐身等^[4]. 隐身技术的使用可有效降低战术目标的发现距离,而飞机红外隐身探测图如图1所示. 在上述的诸多隐身技术中,红外隐身技术是通过更改结构的设计或利用红外物理原理来减少目标红外辐射的能量^[5],从而达到降低目标的可探测性的目的,其技术手段主要包括改变目标的红外辐射特性、降低目标的红外辐射强度、调节红外辐射的传播途径等. 红外隐身技术是一门新兴的技术,是现代军事科学领域研究的重要课题项目之一^[6].

通常飞行器的红外辐射源,主要包括发动机的

收稿日期:2021-11-12

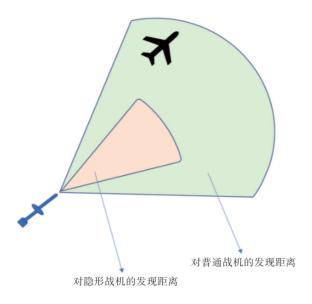


图 1 飞机红外隐身探测图

Fig. 1 Infrared stealth detection map of aircraft

热辐射、尾喷管喷出的高温气流、飞行器蒙皮的红外辐射及环境的反射等^[7].以航空发动机为例,它是一种高度复杂和精密的热力机械,作为飞机的心脏,不仅是飞机飞行的动力,也是促进航空事业发展的重要推动力^[8].然而航空发动机在工作时,一般处于高压、高转速、高温的状态,因而成为了飞机主要的红外辐射源之一.实现红外隐身的技术途径通常包括冷却、遮挡或涂覆红外低发射率涂层等,其中涂覆红外低发射率涂层是提高其红外隐身性能的一种简单、便捷、有效的技术途径^[9].

主要从高温红外隐身涂层材料设计原则入手, 着重介绍高温红外隐身涂层材料及涂层制备工艺相 关进展,并展望了红外隐身涂层材料未来的发展 趋势.

2 高温红外隐身涂层材料设计原则

红外线是频率介于微波与可见光之间的电磁波,其波长介于 760 nm 到 1 mm 之间,图 2 为电磁波谱图.由红外物理学可知,在绝对零度(-273.15°C)以上的物体都不可避免地向外界辐射红外能量,物体的红外辐射能符合 Stefan-Boltzmann 定律[10],即 $W = \sigma E T^4$.其中 W是物体的总辐射能, σ 是玻尔兹曼常数为 5. 67032×10 $^{-8}$ W·m $^{-2}$ ·k $^{-4}$,E是物体红外发射率,T是物体绝对温度。而物体表面的红外发射率又符合 Hagen-Rubens 定律[10],即 $E \approx 2\sqrt{2\epsilon_0\omega\rho}$.

其中 ϵ_0 是物体的介电常数, ω 是电磁波的角频率, ρ 为物体的电阻率.

物体辐射能力的大小由发射率和温度决定,所以降低物体表面发射率和控制物体表面温度是实现红外隐身的基本途径^[11]. 但是为了保证飞行器具有足够的动力和推重比,降低表面温度这一方式可行性不高. 因此,通常利用表面工程技术,在目标表面涂覆一层耐高温及红外低发射率的涂层,来降低目标表面发射率而实现红外隐身. 材料的电阻率越小,其导电性越好,红外发射率就越低^[12-13].

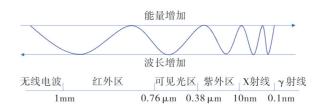


图 2 电磁波谱图 Fig. 2 Electromagnetic spectrum

3 红外隐身涂层材料研究进展

目前,在中高温环境下具有应用潜力的红外低发射率材料可分为金属类涂层材料和无机低发射率涂层材料^[14].

3.1 金属类涂层材料

金属材料作为传统的一类材料,因其使用方便、价格相对低廉、具有良好的导电性、较低的红外发射率等优势,是最早被使用的一类低红外发射率表面材料,制备工艺也较为成熟.根据原理的不同,金属类涂层又可以分为金属微粉涂层和金属薄膜.

3.1.1 金属微粉涂层

金属微粉涂层就是将具有低发射率的金属微粉通过某种手段将其均匀分散到连续的树脂或无机粘结相中,便形成了金属微粉涂层,常用的粉末主要有金、银、铁、铝、铂等.在各类文献^[15-16]的报道中,金属微粉涂层的红外发射率主要受到粉末的种类、粉末的分散情况、颗粒形貌、尺寸、含量及粘结相等影响.李叶等人^[17]以 EPDM 为黏合剂、二甲苯为溶剂,并以 Al 粉为填料,用简单方便的喷涂法制得了发射率仅为 0.4 的低发射率涂层,但其使用温度只能在 200 ℃左右,而高于此温度时 EPDM 黏合剂开

始降解,涂层的力学性能降低,甚至出现龟裂、脱落等现象. 南京航空航天大学丁儒雅等人^[18]以环氧改性的有机硅为基料,通过填充铝粉的方式,成功制备了新型的低红外发射率涂层,红外发射率可以降低到0.2以下,使用温度在650℃以下能保持稳定,但是当温度达到700℃时发射率增大到0.9.

3.1.2 金属薄膜

除了使用金属粉末作为填充材料以外,还可以通过一些特定的工艺直接将金属沉积在金属基底上形成一层致密的金属薄膜.目前,常用的金属主要有 Au,Pd,Pt和 Rh等,它们在不同温度下的红外发射率列于表 1^[14,19].西北工业大学的黄智斌等人^[20-22]以 Ni作为高温基底合金,通过磁控溅射在其表面沉积 Pt膜,并在 600 ℃条件下退火处理 150 h后,其红外发射率(3~14 μm 波段)仅为 0.1. Sivasankar等人^[23]采用直流磁控溅射在玻璃基底上制备 Ag 薄膜,验证了基底粗糙度对涂层发射率的影响,发射率仅为 0.22.

尽管金属类涂层材料具有导电性好、红外发射

表 1 常用金属在不同温度下的红外发射率
Table 1 Infrared emissivity of common metals at different temperatures

金属	熔点/℃	红外发射率			
		25 ℃	100 ℃	500 ℃	1000 ℃
Cu	1083	0.02	0.03	0.04	0.07
Ag	960	0.02	0.03	0.03	_
Pd	1549	0.03	0.03	0.06	0.12
Au	1063	0.02	0.03	0.03	0.03
Ni	1455	0.05	0.06	0.07	0.10
Pt	1773	0.03	0.05	0.10	0.15
Rh	1966	0.03	0.04	0.05	0.08

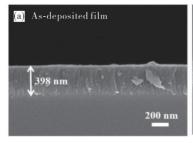
率低等优势,但金属材料耐热性普遍较差,工作温度一般只能在600~800℃范围内,不适合在更高温的环境下服役,或者说只能在高温环境中短期使用^[24].

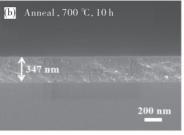
3.2 无机低发射率涂层材料

涂层在高温下长时使用会面临高温氧化、热腐蚀和粒子冲刷等恶劣工况,因此,为满足高温环境的需要,设计高温部件的涂层材料时要综合考虑各方面因素的影响,以防止涂层脱落. 无机低发射率涂层一般使用耐高温低热导的陶瓷材料作为面层^[25],以涂层或薄膜的方式复合于高温部件表面,达到降低目标表面红外发射率的效果. 这一类材料往往具有更高的耐热性,在高温下可以长时间使用,尤其在3~5 μm 波段范围内具有较低的红外发射率,且红外发射率随温度变化较小,还能实现多种隐身功能的兼容^[26]. 因此,无机低发射率涂层材料是目前报道较多、效果更为显著的一类材料,在红外隐身材料领域占主导地位.

3.2.1 无机非氧化物类材料

 ZrB_2 具有熔点高(3245 ℃)、硬度高(23 GPa)及优异的电导率(1.0×10^7 S/m)等特点,是一种非常具有前途的高温红外隐身陶瓷材料. Zhang等人[27]成功制备出 ZrB_2 低发射率薄膜,并可以在高温下长时间使用. 他们采用磁控溅射的方法在硅基底上沉积 ZrB_2 薄膜,并在退火后,对薄膜的形貌、晶体结构、化学成分、电阻率和红外发射率进行了详细的研究(图3). 结果表明,在 1000 ℃下退火处理 10 h后,薄膜仍然具有较高的结晶质量,且变得更加致密化[27],电阻率最小可以达到 9×10^{-7} $\Omega \cdot$ m. 此外,在两个波段内进行了红外发射率的测量,还发现随着





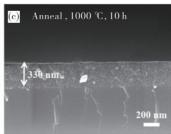


图3 ZrB₂薄膜横截面形貌

(a)沉积态;(b)1000 ℃退火,10h;(c)7000 ℃退火,10 h

Fig. 3 The cross-section morphology of ZrB2 films

(a) as-deposited ZrB₂ film; (b) anneal at 1000 °C for 10h; (c) anneal at 7000 °C for 10h

退火温度和退火时间的增加,薄膜发射率明显下降. 经过1000 ℃退火处理后,在3~5 μm波段和8~14 μm波段的红外发射率分别为0.05和0.01. 结果表明,ZrB₂薄膜在高温下具有良好的低红外发射性能,该材料在飞行器高温部件的实际应用中具有非常广阔的前景.

3.2.2 无机氧化物类材料

无机氧化物类低发射率涂层材料有很多,包括 ZrO_2 , CeO_2 , VO_2 , WO_3 ,ZnO 和 SnO_2 等. 针对在高温下能作为低红外发射率材料使用的 ZrO_2 及 CeO_2 等材料进行详细介绍.

3.2.2.1 氧化钇掺杂氧化锆

ZrO₂具有高熔点(2700 ℃)、低热导率(2.17 W/ (m·K),1237 K)及与金属基体相近的热膨胀系数 (15.3×10⁻⁶ K⁻¹,1237 K)等特点,是目前研究最多 的无机低发射率涂层材料.纯ZrO。在其熔点以下 会发生相变,并且研究发现[28],在ZrO2中掺杂氧化 钇可在较宽的温度范围内让ZrO。保持四方相,因此 氧化钇部分稳定的氧化锆(YSZ)应用较为广泛,是 目前研究的热点材料. 而当氧化钇掺杂量为8% 时,材料的热循环寿命更长,对其综合性能也有明显 的提升[29],其结构示意图如图4所示[30]. 此外,材料 的红外发射率随着材料电导率的提高而减小,而 YSZ材料具有半导体材料特性,随着温度的升高其 电导率会急剧增大,因此YSZ材料可以在高温下保 持较低的红外发射率. 加上其本身又为氧化物陶瓷 材料,在高温环境下仍然保持优良的抗氧化性能,还 具有出色的雷达波兼容性,可实现多频谱兼容隐 身[31-32]. 所以,YSZ材料在高温红外隐身领域也具 有广泛的应用潜力.

Leire Del Campo等人[33]运用理论模拟和实验相结合的方法,研究了YSZ材料孔隙率对红外辐射性能的影响.通过函数关系模拟建立了陶瓷涂层的辐射特性(发射率、反射率和透射率)的库,并采用两套孔隙率不同的样品比较它们的红外辐射性能.结果表明,孔隙的大小(纳米级)和半透明光谱范围内干涉振荡的存在证明了有效介质近似的使用. B. J. Zhang等人[34]从微观的角度探究微观结构对YSZ热障涂层辐射性能的影响发现,微观结构的形状对TBCs的光谱辐射性能影响不大,而微观结构的取向对热辐射的消光系数有重要影响,辐射性能取决

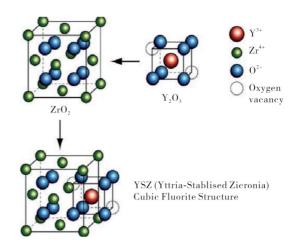


图4 YSZ形成结构图

Fig. 4 Structure diagram formed by YSZ

于涂层中缺陷的排列,涂层中较小的缺陷会导致较 大的辐射消光,涂层孔隙率越大,辐射的消光效果越 明显. 南京航空航天大学的王笃功等人[29]采用柠 檬酸络合法制备了8YSZ粉体,主要研究了3~5 μm 波段的红外发射率. 结果表明,所得粉体材料在 600 ℃下发射率为 0.323,经 1400 ℃处理 2 h 后, 600 ℃下发射率降低至 0.288. 另外,还分别考察了 单项掺杂氧化铝、氧化锌和氧化钼后的粉末红外发 射率情况,发现掺杂氧化钼的(MoO₃)_{0.05}(8YSZ)_{0.95} 粉体红外发射率仅为0.249,效果最好,是一种非常 有应用前景的耐高温低发射率材料. 张雄等人[35] 以镍基合金(GH3128)作为金属基底,采用大气等 离子喷涂技术依次制备了金属粘结层与8YSZ陶瓷 层,这是一种由金属粘结层、热障陶瓷层和高温导体 层所组成的高温低发射率涂层,集热障和红外隐身 功能一体化,可在900~1100℃范围内稳定使用,涂 层发射率保持在 0.2~0.35 之间.

YSZ涂层具有较低的红外发射率,但主要是在 3~5 μm 波段的红外发射率较低,而在 8~14 μm 波段的红外发射率较高^[36]. 只能在单一波段实现低红外发射率成为制约 YSZ涂层在红外隐身领域中广泛应用的关键.

3.2.2.2 其它掺杂氧化锆

对 YSZ 进行掺杂可以降低其红外发射率.因此,在 $8\sim14~\mu m$ 波段也可以考虑用其它物质对 ZrO_2 进行掺杂改性,改变其晶格振动类型,降低 $8\sim14~\mu m$ 波段的红外发射率 [37]. Mao 等人 [38] 研究了 ZrO_2 优

异的耐热性,认为 ZrO_2 在高温甚至 2200 ℃的环境中具有潜在的应用前景,并通过静电纺织技术在 ZrO_2 纳米陶瓷纤维膜中分别掺杂含有Na,Mg和Al等微量掺杂剂,制备了一系列的 ZrM_xO_y (M=Na,Mg,Al)纳米纤维膜.其中Al掺杂的 ZrO_2 (ZAO)效果良好,在

3~5 μm 及 8~14 μm 波段范围内的红外辐射率分别 为 0.589 和 0.703,其有望成为飞机、导弹、卫星等对 抗战略领域红外隐身材料的候选材料. Xu等人^[39] 通过热压技术,结合碳纳米管材料掺杂 ZAO制备出 了新颖的"三明治"结构红外涂层,如图 5 所示^[24].

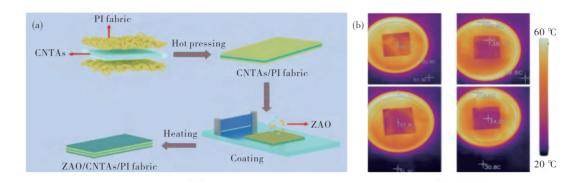


图 5 ZAO"三明治"结构示意图(a)及热红外性能示意图(b)

Fig. 5 ZAO "Sandwich" structure diagram (a) and thermal infrared performance diagram (b)

3.2.2.3 其他无机氧化物

CeO₂在红外隐身涂层领域也有一定的应用. Wang 等人[40]通过球磨和硬脂酸改性成功制备出片 状、高悬浮率的CeO。粉体,同时系统地研究了球磨 时间和表面活性剂硬脂酸含量对CeO。粉体形貌、浮 速、红外发射率及CeO₂/环氧硅树脂涂层的影响. 结果表明,涂层在8~14 μm 波段的发射率最低可达 0.831. Zhao 等人[41]制备了Y³⁺, Ca²⁺共掺杂CeO₂ 粉体,其在高温下具有较低的发射率,其中 Ce0.8Y0.15Ca0.05O2-8表现出最高的电导率,且红外发 射率仅为 0.241. 电子科技大学的吕厚霖[42]探索了 二元系的ZrB₂-CeO₂复合材料的固态烧结过程,并 对其一系列的性能进行了系统的表征后发现:材料 表面除有 ZrB₂和 CeO₂相以外,还存在 ZrO₂和 Zr_nCe_{1-n}O₂相;与纯CeO₂和ZrB₂相比,在3~5 μm和 8~14 μm 波段内, ZrB₂-CeO₂化合物的红外发射率低 于 0.2,且 CeO₂含量对红外发射率的影响是不同 的. 该研究对实现化合物在较宽波段内的低红外发 射率有一定帮助.

ABO₃ 型钙钛矿氧化物是一类具有特殊立方结构的晶体,当 A和B位离子发生取代时,就可以改变其红外性能. Chen等人[43-44]以 Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃为基体,再分别通过Ni与碳纳米管进行掺杂,使其在 3~33 μ m 波段范围内的发射率低 0.5,其亮点在于掺杂后

能够在 $2\sim18$ GHz 范围内具有明显的电磁波吸收,实现了红外隐身与雷达隐身的兼容. 刘嘉玮等人 $[^{45}]$ 采用柠檬酸法通过 Ba^{2+} 掺杂制备了 $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ (0 < x < 0.5),结果表明: 当 Ba^{2+} 掺杂浓度提高时,样品红外发射率先降低后增加,当 x=0.3 时,样品在 $8\sim14~\mu m$ 和 $3\sim5~\mu m$ 波段发射率最低,分别为 0.818 和 0.768. 该材料除具备较低的红外发射率,还同时兼具雷达吸波性能.

相比于金属类涂层,无机涂层材料在耐高温、抗氧化和腐蚀等方面具有明显的优势,还能实现多种隐身功能的兼容^[46],这些优势使得无机类涂层材料在高温红外隐身领域备受青睐,成为主流的选择.但其不足之处在于红外发射率相比于金属涂层偏高,因此,在后续的工作中应该深入研究其红外辐射的调控机理^[47],进一步降低发射率.

4 高温红外隐身涂层工艺制备研究 进展

红外隐身涂层制备工艺需满足工艺简单、不受工件形状限制、不改变工件外形等,目前涂层常用制备方法主要有热喷涂技术、磁控溅射和电子束-物理气相沉积(EB-PVD)等.

4.1 热喷涂技术

热喷涂技术是应用最广泛的现代表面工程技术之一^[48],在飞机、火箭、导弹等高端装备的科研和生产中有着举足轻重的作用. 热喷涂技术是利用热源将喷涂材料加热至熔化或半熔化状态,然后借助焰流及高速气体将原料以一定的速度喷射到基体表面,沉积成具有某种功能的表面涂层的技术^[49-50],其

原理如图 6 所示^[51]. 根据原理和特点的不同,可将热喷涂技术分为大气等离子喷涂、超音速火焰喷涂、电弧喷涂、爆炸喷涂和超低压等离子喷涂等^[52]. 其中,大气等离子喷涂技术(APS)应用最早且适用范围极广,具有自动化程度高、涂层呈层状结构、操作简单等特点^[53],因此非常适合用于制备红外隐身涂层.

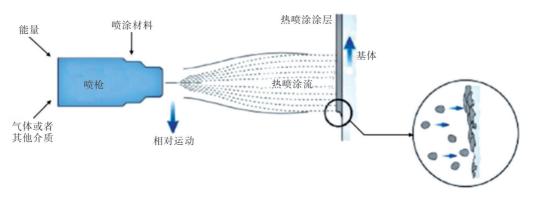


图6 热喷涂原理示意图

Fig. 6 Schematic diagram of thermal spraying principle

电子科技大学的殷举航[54]合理利用了APS技 术的不同喷涂功率,研究了不同孔隙率的YSZ涂 层,分析了喷涂功率对YSZ涂层微观结构和晶体结 构的影响,以及孔隙率对YSZ涂层红外发射率的影 响机理. 结果表明: 当APS喷涂功率从95kW降低 到55 kW时,涂层的孔隙率由9%提高到19%;在 3~5 μm 波段, YSZ 涂层的红外发射率由 0.56 下降 到 0.46. 这表明 APS 是一种非常适合制备红外隐 身涂层的技术, 国防科技大学张雄和黄文质[14,35]利 用等离子喷涂技术在高温镍基合金上成功涂覆了红 外低发射率涂层,该涂层具备红外隐身和隔热功能 一体化,且长时耐温可达1000℃,在1200℃也能短 时服役.湘潭大学的李志敏等人[55]利用APS技术 制备了Al₂O₃/SiO₂-YSZ涂层,并采用真实火山灰模 拟了实际服役过程中的腐蚀环境研究涂层的保护 能力.

4.2 磁控溅射

磁控溅射是物理气相沉积的一种.一般的溅射 法可被用于制备金属、半导体、绝缘体等多材料,且 具有设备简单、易于控制、镀膜面积大和附着力强等 优点.磁控溅射的工作原理就是在溅射法的基础上 外加磁场来束缚和延长二次电子的运动路径,提高了氩气的电离率并能够循环利用电子的能量^[56],其工作示意图如图7所示^[57].

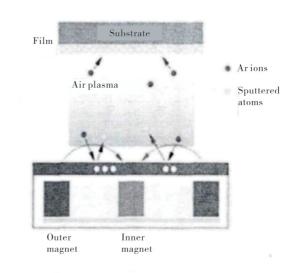


图 7 磁控溅射工作原理图

Fig. 7 Working principle diagram of magnetron sputtering

刁训刚等人^[58]通过磁控溅射法,分别制备了氧化铟锡(ITO)薄膜、掺杂铝的氧化锌薄膜和TiO₂/Ag/TiO₂多层膜,实现了红发射率的可调.其中氧

化铟锡薄膜的红外发射率可调范围在 0.1~0.9,掺 杂铝的氧化锌薄膜可调范围在 0. 25~0. 9, TiO₂/Ag/ TiO2多层膜体系的红外发射率最低可达 0.05. Sun 等人[59]通过磁控溅射在镍基合金(K424)表面沉积 了低发射率氧化铟锡(ITO)薄膜,薄膜发射率低于 0.3(3~5 μm 波段),但该薄膜只能用于700 °C. 针对 金属薄膜不耐高温的问题, 唐秀凤与康文博等 人[60-62]采用磁控溅射技术分别制备了致密的氧化 铝、氧化锆等无机薄膜,希望作为高温扩散层可以阻 止金属元素的扩散,从而提高薄膜的耐热性. 还有 Zhang等人[27]正是利用了磁控溅射沉积率高、易于 操作的优点,合理调整了参数,制备出性能良好、厚 度仅为400 nm的细柱状结构 ZrB。薄膜. 电子科技 大学的张敏[63]也利用磁控溅射技术,研究了具有双 层结构 Al₂O₃/ZrB₂薄膜的红外性能. 在经过不同温 度退火处理后,双层结构Al₂O₃/ZrB₂薄膜的红外发 射率仍能保持较低,如750℃退火2h后,在2~14μm 波段的平均红外发射率仅为0.16. 这说明该双层 结构薄膜具有良好的热稳定性,可在较高温度下长 时间作为低红外发射率层使用.

综上所述,磁控溅射是一种方便、高效的沉积镀膜技术,目前已实现了工业化应用.但是,该技术也存在不足,例如靶材利用率低、溅射等离子体不稳定等问题,限制了其在红外隐身领域的应用.因此,未来发展磁控溅射技术还有很多问题亟待解决.

4.3 电子束-物理气相沉积

电子束物理气相沉积(EB-PVD)技术是在电子束与物理气相沉积技术相互交融、相互促进的影响下而诞生的一种现代表面涂层技术^[64]. EB-PVD工作原理为利用高能电子束加热陶瓷原料,使陶瓷原料以气态原子的形式产生原子蒸气,然后沉积到基底表面形成涂层^[65],且涂层与工件的结合力非常好,其设备构造图如图8所示^[66]. 电子束物理气相沉积具有以下特点^[67]:由于其在高真空的腔体内沉积,因此不会受到外界杂质的影响,制备出来的涂层表面平整、耐腐蚀、耐磨;由于是原子层面沉积,制备涂层效率低,且需要在超高真空环境中制备,所以对工件尺寸和形状有严格要求;EB-PVD制备的涂层和界面之间主要以化学键结合为主,因此涂层与基体的结合强度也较高^[68]. 由于EB-PVD涂层是由许多彼此分离的柱状晶体所组成,能够有效降低涂

层中累积的应力,因此 EB-PVD 涂层的抗热震性能 比等离子喷涂涂层通常要高出7倍左右[69].

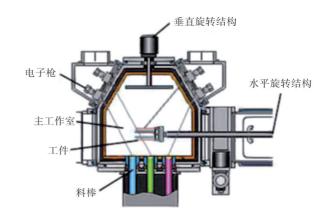


图8 电子束-物理气相沉积设备示意图

Fig. 8 Schematic diagram of electron beam-physical vapor deposition equipment

EB-PVD技术的局限性在于其制备的涂层导热系数通常要高于等离子喷涂涂层的^[70],因此在制备高温红外隐身涂层领域中应用 EB-PVD技术较少.但仅从提高涂层的抗热震性与高温服役寿命方面考虑,EB-PVD技术具有一定的应用前景.李国浩等 人^[69]利用 EB-PVD技术制备了不同微观结构的 YSZ 涂层,当蒸发束流为 350 mA 时 YSZ 样品的抗热震性能最好,涂层过于致密会阻止应力的释放,而涂层过于疏松又会使得氧气的渗入加快,最终导致涂层剥落失效. 马李等人^[71]也采用了 EB-PVD技术在镍基合金表面沉积了 SiC/ ZrO₂涂层,并测试了其抗热震性能.在 1000 ℃以下的热循环测试中涂层未出现脱落现象,经过 1000 ℃循环 60 次后涂层表面出现裂纹,裂纹不断扩展最终导致涂层剥落,这表明涂层具有良好的抗热震性.

5 涂层性能优化

在遵循涂层的设计原则时,往往也要考虑到如何设计涂层结构才能优化涂层的性能. 殷举航等人[54]通过改变 APS 技术的不同喷涂功率后发现,不同的孔隙率可以影响 YSZ 涂层的红外发射率,即改变喷涂功率可优化涂层的红外隐身性能. 此外,李俊峰[72]探究了以氧化铁、碳化硅和氧化钴为填料的涂层表面粗糙度对其发射率的影响后发现,所制备

的涂层在辐射换热条件下的室温发射率受到粗糙度影响较大.同样地,林芳等人^[73]也设计了不同表面粗糙度金属的红外发射率实验,但结果表明随着金属材料表面粗糙度的增加,其发射率不一定发生变化,反而与金属表面的加工方式有关.W.A.Ge等人^[74]系统地研究了YSZ/NiCoCrAIY FGTBCs(功能梯度热障涂层)辐射特性的影响因素,采用大气等离子喷涂技术制备了30多个具有不同多层结构、孔隙率和厚度的样品.结果表明,涂层顶部的厚度、孔隙率和微观形貌是决定FGTBCs整体辐射性能的主要因素.总厚度越大的FGTBCs反射率越高,YSZ层顶部的厚度对FGTBCs的光谱反射率有很大的影响.因此,优化涂层的红外辐射性能,未来可以从控制FGTBCs的顶部陶瓷层的厚度入手,得到红外发射率更低的涂层.

6 展 望

先进的红外探测技术对飞行器的红外隐身性能提出了更高的要求,为应对日益复杂的服役环境,在考虑到降低红外发射率的同时,也需提高材料的耐热性.此外,优越的力学性能和抗腐蚀性能也是隐身材料能长时服役的关键.因此,未来的红外隐身材料及涂层发展趋势如下.

- (1)提高材料承温能力. 随着飞行器热端部件服役温度的不断提高,也需相应地研制具有更高长时承温能力的新型红外低发射率涂层体系.
- (2)提高材料的服役寿命.由于高温氧化、热腐蚀(CMAS腐蚀)和外来粒子冲刷等外界影响因素会降低材料的使用寿命,因此,提高材料的综合服役性能是其工程化应用的关键问题.
- (3)优化涂层的制备工艺.如果能改善涂层制备工艺的不足,那么涂层界面的结合将会变得更加牢固,同时还能降低工艺的生产成本,大大提高效率.此外,新的制备工艺也将是未来的发展方向之一.
- (4)具有更多兼容功能.未来的红外探测手段将更加多元化,单一的红外隐身或许无法满足未来在军事领域的需要,因此未来的发展将会更加关注全波段的兼容隐身及更多功能的兼容,如红外隐身和雷达隐身的兼容等.

参考文献:

- [1] KOU W, YANG L. Error analysis of temperature measurement using infrared thermography for navalship [J]. Energy Conversion and Application, 2001 (2): 1301-1304.
- [2] HAULMAN D L. USAF manned aircraft combat losses 1990-2002 [R]. USA: Air Force Historical Research Agency, 2002.
- [3] ZUECO J, ALHAMA F. Inverse estimation of temperature dependent emissivity of solid metals [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2006, 101(1): 73-86.
- [4] 谌玉莲, 李春海, 郭少云, 等. 红外隐身材料研究进展 [J]. 红外技术, 2021, 43(4): 312-23.
- [5] 毛振刚. 红外隐身技术 [J]. 红外技术, 1990, 12(1): 17-18
- [6] 曹义,程海峰,郑文伟,等.基于红外热像仪的涂层波段发射率测量[J].红外技术,2007,29(6):316-319.
- [7] 文娇, 李介博, 孙井永, 等. 红外探测与红外隐身材料研究进展[J]. 航空材料学报, 2021, 41(3): 66-82.
- [8] 罗潇,徐友良,郭小军,等.涡轮发动机用陶瓷基复合 材料涡轮转子研究进展[J].推进技术,2021,42(1): 230-240
- [9] 徐顶国,桑建华,罗明东.红外隐身技术在无人机上的应用研究[J].红外与激光工程,2012,41(12):3154-3159.
- [10] 付伟. 红外隐身原理及其应用技术 [J]. 红外与激光工程, 2002, 31(1): 88-93.
- [11] 叶圣天, 刘朝辉, 成声月, 等. 国内外红外隐身材料研究进展[J]. 激光与红外, 2015, 45(11): 1285-
- [12] OGUCHI H, HEILWEIL E J, JOSELL D, et al. Infrared emission imaging as a tool for characterization of hydrogen storage materials [J]. Journal of alloys and compounds, 2009, 477(1-2): 8-15.
- [13] DALAPATI G K, KUSHWAHA A K, SHARMA M, et al. Transparent heat regulating (THR) materials and coatings for energy saving window applications: Impact of materials design, micro-structural, and interface quality on the THR performance [J]. Progress in materials science, 2018, 95:131-142.
- [14] 黄文质, 刘海韬. 高温红外低发射率涂层研究现状 [J]. 材料导报, 2018, 32(z1): 385-389.
- [15] YUH, XUG, SHENX, et al. Effects of size, shape

- and floatage of Cu particles on the low infrared emissivity coatings [J]. Progress in organic Coatings, 2009, 66(2): 161-166.
- [16] 张凯,王波,桂泰江,等.红外隐身涂料的研究与进展[J].现代涂料与涂装,2019,22(12):26-30.
- [17] 李叶,张志毅,寿金泉,等.低红外发射率涂层的制备及耐高温性能研究[J].中国胶粘剂,2015,24(9):37-40.
- [18] 丁儒雅,徐国跃,张伟钢,等.固化温度对低发射率涂层综合性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程,2012,35(6):4-7.
- [19] RAMANATHAN K G, YEN S H. High-temperature emissivities of copper, aluminum, and silver [J]. Journal of the Optical Society of America, 1977, 67 (1): 32-38.
- [20] HUANG Z, ZHOU W, TANG X. Effects of annealing time on infrared emissivity of the Pt film grown on Ni alloy [J]. Applied Surface Science, 2010, 256(7): 2025-2030.
- [21] HUANG Z, ZHOU W, TANG X, et al. Effects of substrate roughness on infrared-emissivity characteristics of Au films deposited on Ni alloy [J]. Thin Solid Films, 2011, 519(10): 3100-3106.
- [22] HUANG Z, ZHOU W, TANG X, et al. High-temperature application of the low-emissivity Au/Ni films on alloys [J]. Applied surface science, 2010, 256 (22): 6893-6898.
- [23] AKEPATI S R, CHO H C, LEE K S. Growth of ultrathin Ag films on TaN x layer and their optical properties [J]. Electronic Materials Letters, 2013, 9 (2): 231-235.
- [24] 李恩博, 高元明, 张鹏, 等. 高温低红外辐射表面材料研究进展 [J]. 航空制造技术, 2020, 63(17): 22-28.
- [25] 张小锋,周克崧,刘敏,等.等离子喷涂-物理气相沉积 Si/莫来石/Yb-2SiO-5环境障涂层 [J]. 无机材料学报,2018,33(3):325-330.
- [26] 赵新龙,赵竞.红外隐身涂层的研究进展[J].红外,2012,33(6):1-6.
- [27] ZHANG M, YANG G, ZHANG L, et al. Application of ZrB2 thin film as a low emissivity film at high temperature [J]. Applied Surface Science, 2020, 527:146763.
- [28] 曹志超.稀土掺杂8YSZ粉体及陶瓷的制备与性能研究[D].南昌:南昌航空大学,2018.

- [29] 王笃功,徐国跃,蒋勇,等. 柠檬酸络合法制备 8YSZ 及高温热处理对其发射率的影响 [J]. 兵器材料科学与工程,2013,36(5),25-28.
- [30] 刘曜铭. YSZ 薄膜的制备及其红外反射特性的探究 [D].成都:电子科技大学, 2019.
- [31] DEL CAMPO L, DE SOUSA MENESES D, BLIN A, et al. High-temperature radiative properties of an yttria-stabilized hafnia ceramic [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(6): 1859-1864.
- [32] PEJCINOVIC B, SEKHAR P K. Investigation of dielectric and conductivity properties of YSZ [C]. Tucson; IEEE, 2014.
- [33] CAMPO L D, DE SOUSA MENESES D, WITTMANN-TéNèZE K, et al. Effect of porosity on the infrared radiative properties of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia ceramic thermal barrier coatings [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(25): 13590-13597.
- [34] ZHANG B J, WANG B X, ZHAO C Y.

 Microstructural effect on the radiative properties of
 YSZ thermal barrier coatings (TBCs) [J].

 International Journal of Heat and Mass Transfer,
 2014, 73:59-66.
- [35] 张雄,黄文质,刘海韬.高温红外低发射率涂层性能研究[J].信息记录材料,2019,20(4):3-7.
- [36] 王笃功. 3~5μm 波段 YSZ 系抗热震耐高温低发射率 涂层的研究 [D]. 南京:南京航空航天大学, 2014.
- [37] 王鹏程,赵运才,刘明,等.稀土氧化物掺杂改性 YSZ热障涂层研究现状与趋势[J].材料导报,2021, 35(9):9069-9076.
- [38] MAO X, BAI Y, YU J Y, et al. Insights into the flexibility of ZrM_xO_y (M=Na, Mg, Al) nanofibrous membranes as promising infrared stealth materials [J]. Dalton Transactions, 2016, 45(15): 6660-6666.
- [39] XU R, WANG W, YU D. A novel multilayer sandwich fabric-based composite material for infrared stealth and super thermal insulation protection [J]. Composite Structures, 2019, 212:58-65.
- [40] WANG L, LIU C, XU G, et al. Influences of morphology and floating rate of CeO₂ fillers on controlling infrared emissivity of the epoxy-silicone resin based coatings [J]. Materials Chemistry and Physics, 2019, 229;380-386.
- [41] ZHAO X, LIU C, XU C, et al. The effects of Ca²⁺ and Y³⁺ ions co-doping on reducing infrared emissivity

- of ceria at high temperature [J]. Infrared Physics & Technology, 2018, 92:454-458.
- [42] LV H L, MIN Z, ZHANG Y, et al. Pursuing low infrared emissivity materials with wider coverage band in ZrB₂-CeO₂ compounds and their reaction mechanisms [J]. Ceramics International, 2020, 46 (11): 18234-18240.
- [43] CHEN L, LU C, FANG Z, et al. Infrared emissivity and microwave absorption property of Sm0.5Sr0.5CoO ³ perovskites decorated with carbon nanotubes [J]. Materials Letters, 2013, 93:308-311.
- [44] CHEN L, LU C, LU Y, et al. Microwave absorption and infrared performance of Sm 0.5Sr0.5Co1-xNi_xO₃ (0≤x≤1.0) with the K₂NiF₄ structure [J]. RSC Advances, 2013, 3(12): 3967-3972.
- [45] 刘嘉玮,王建江,许宝才,等. 钙钛矿型 La-(1-x)Ba-xMnO₃(0 $\leq x \leq$ 0.5)的红外发射率和微波吸收性能 [J]. 航空材料学报, 2017, 37(5): 29-34.
- [46] 冯利利, 刘一曼, 姚琳, 等. 基于红外隐身及多波段兼容隐身材料 [J]. 化学进展, 2021, 33(6): 1044-1058.
- [47] 乔亚.目标红外辐射控制技术研究[J]. 激光与红外, 2006(2): 138-140.
- [48] VARDELLE A, MOREAU C, AKEDO J, et al. The 2016 thermal spray roadmap [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2016, 25(8): 1376-1440.
- [49] APELIAN D, PALIWAL M, SMITH R, et al. Melting and solidification in plasma spray deposition—Phenomenological review [J]. International metals reviews, 1983, 28(1): 271-294.
- [50] PAWLOWSKI L. The science and engineering of thermal spray coatings [M]. England: John Wiley & Sons, 2008.
- [51] 万伟伟,陈新华,屈炼石,等.走向人工智能时代的 热喷涂技术发展现状与趋势[J]. 粉末冶金工业, 2021,31(4):94-99.
- [52] 杨明,李玉花,李明. 热障涂层制备方法的研究现状 [J]. 湖北理工学院学报, 2021, 37(3): 33-38.
- [53] 党哲,高东强.热喷涂制备耐磨涂层的研究进展[J]. 电镀与涂饰,2021,40(6):427-436.
- [54] YIN J, WANG C, ZHENG H, et al. Power controlled microstructure and infrared properties of air plasma spraying based on YSZ coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2021, 426: 127768.
- [55] 李志敏. 基于熔点提高机理的 Al₂O₃/SiO₂-YSZ 热障

- 涂层制备与抗火山灰腐蚀性能研究 [D]. 湘潭:湘潭 大学, 2020.
- [56] 迟迅, 宋长虹, 鲍君峰, 等. 磁控溅射制备钛基薄膜研究进展[J]. 热喷涂技术, 2020, 12(2): 17-21.
- [57] 史文博. 磁控溅射 WB_2/Cr 多层薄膜的结构与性能研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
- [58] 刁训刚,郝维昌,王天民,等.低发射率薄膜的红外 隐身特性研究[J].宇航材料工艺,2007(5):39-42.
- [59] SUN K, ZHOU W, TANG X, et al. Application of indium tin oxide (ITO) thin film as a low emissivity film on Ni-based alloy at high temperature [J]. Infrared Physics & Technology, 2016, 78:156-161.
- [60] 唐秀凤, 罗发, 周万城, 等. 直流反应磁控溅射制备氧化铝薄膜[J]. 热加工工艺, 2011, 40(14): 120-123
- [61] 康文博, 罗发, 周万城, 等. 沉积温度对氧化锆薄膜显微结构的影响[J]. 热加工工艺, 2012, 41(4):
- [62] 陈书民,朱冬梅,周万城,等. ZrO₂薄膜扩散阻挡层在镍基合金上的应用[J]. 热加工工艺,2011,40(24):163-165.
- [63] ZHANG M, MA X, YIN J, et al. Microstructure, infrared optical properties and thermal stability of ZrB2 and double-layer-structure Al₂O₃/ZrB₂ thin films by magnetron sputtering technique [J]. Applied Surface Science, 2020, 532:147280.
- [64] 李文生,王裕熙. NiCoCrAIY 粘结层喷涂工艺对8YSZ 热障涂层抗氧化性能的影响[J]. 表面技术,2019,48(8):263-271.
- [65] 王博, 刘洋, 袁福河, 等. EB-PVD 热障涂层工艺优化 及其抗氧化性能 [J]. 航空制造技术, 2020, 63(14): 65-72.
- [66] 孙健, 刘书彬, 李伟, 等. 电子束物理气相沉积制备 热障涂层研究进展[J]. 装备环境工程, 2019, 16 (1)·1-6
- [67] 马李,孙跃,赫晓东,等.电子束物理气相沉积工艺制备超薄高温结构材料的研究[J].材料导报,2006 (11):100-103.
- [68] 刘林涛,张勇,吕海兵,等.EB-PVD热障涂层粘结层/TGO界面性能的研究进展[J].材料导报,2021,35(S1):160-163.
- [69] 李国浩, 巴德纯, 王栋, 等. EB-PVD 制备 YSZ 涂层的热震性研究 [J]. 真空, 2020, 57(3): 1-4.
- [70] SCHULZ U, RäTZER-SCHEIBE H J, SARUHAN B, et al. Thermal conductivity issues of EB-PVD

- thermal barrier coatings [J]. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Entwicklung, Fertigung, Prüfung, Eigenschaften und Anwendungen technischer Werkstoffe, 2007, 38(9): 659-666.
- [71] 马李,何录菊,莫才颂,等.电子束沉积 SiC/ZrO_2 热防护层的结构优化及其抗热震性能 [J]. 材料保护, 2019,52(4):95-101.
- [72] 李俊峰,卢鹉,罗正平,等.表面粗糙度对高辐射涂层发射率的影响[J].宇航材料工艺,2013,43(6):

- 75-78.
- [73] 林芳, 胡进坤, 徐海涛, 等. 不同表面粗糙度金属的 辐射发射率实验设计 [J]. 实验技术与管理, 2018, 35 (12): 43-47.
- [74] GE W A, ZHAO C Y, WANG B X. Thermal radiation and conduction in functionally graded thermal barrier coatings. Part I: Experimental study on radiative properties [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 134:101-113.

Research Progress of High Temperature Infrared Stealth Coating Materials

LIU Peng^{1,2}, YIN Juhang³, LUO Xiongguang⁴, TAN Xi², JIANG Linwen¹, ZHANG Xiaofeng² (1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 3. National Engineering Research Center of Electromagnetic Radiation Control Materials, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China; 4. Huaxin Laser Technology Co. LTD, Dongguan 523718, China)

Abstract: With the constant improvement of the modern flight vehicle speed, the hot end components serving temperature is higher and higher, the infrared radiation energy is also increasing, thus increasing the aircraft in flight by the infrared detection and identification of risk in the process, how to improve the aircraft under the environment of high temperature infrared stealth ability has become one of the hot issues in the field of military. The infrared radiation intensity of the target is determined by the temperature of the target surface and the emissivity of the target surface. Therefore, it is a convenient and effective method to improve the infrared stealth performance of the aircraft by coating the surface of the aircraft with low infrared emissivity to reduce the infrared emissivity of the target surface. However, the service environment of an aircraft is usually harsh. In order to meet the increasingly stringent engineering application requirements, it is necessary to develop infrared stealth coating with higher temperature and corrosion resistance. In this paper, it reviews several hot infrared stealth coating materials and coating technology development, pointing out the content of coating performance optimization, and the development trend of infrared stealth coating materials in the future is prospected.

Key words: high temperature; infrared stealth material; infrared stealth coating; low emissivity