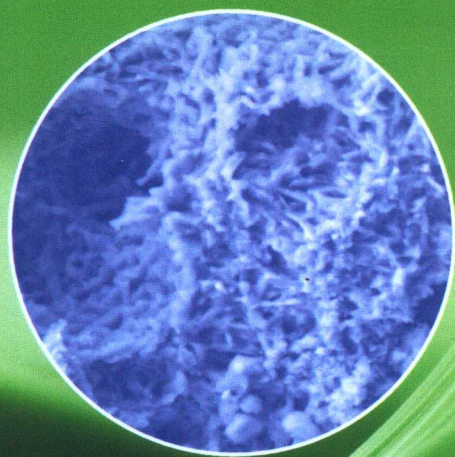


碳/碳复合材料高温抗氧化 碳化硅/复合陶瓷涂层

焦更生 著



科学出版社

碳/碳复合材料高温抗氧化 碳化硅/复合陶瓷涂层

焦更生 著

渭南师范学院学术著作出版基金
陕西省科技厅科研项目(2013JM2014) 联合资助出版
渭南师范学院学科项目(14TSXK04)

科学出版社
北京

内 容 简 介

本书主要介绍了采用包埋法、涂刷法和原位形成法等方法制备碳/碳复合材料高温抗氧化碳化硅/复合陶瓷涂层,在温度 1773K 和 1873K 下进行了静态自然对流空气中的氧化试验,并用扫描电镜、X 射线衍射仪和能谱等手段分析了涂层在氧化前后的物相组成、显微结构以及形貌特征,对涂层的失效机理进行了探讨,最后对全书进行了总结并对碳/碳复合材料高温抗氧化涂层的研究进行了展望。

本书可以作为高等院校材料、化学、化工等专业本科生的参考用书,也可供无机非金属材料专业研究生以及从事碳/碳复合材料高温抗氧化研究的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

碳/碳复合材料高温抗氧化碳化硅/复合陶瓷涂层/焦更生著. —北京: 科学出版社, 2016. 2

ISBN 978-7-03-047195-6

I. ①碳… II. ①焦… III. ①碳/碳复合材料-高温抗氧化涂层-碳化硅陶瓷 IV. ①TB332

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 019472 号

责任编辑: 祝 洁 宋无汗/责任校对: 胡小洁
责任印制: 张 伟/封面设计: 红叶图文

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京科印技术咨询服务公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 2 月第 一 版 开本: 720×1000 B5

2016 年 2 月第一次印刷 印张: 7 1/4

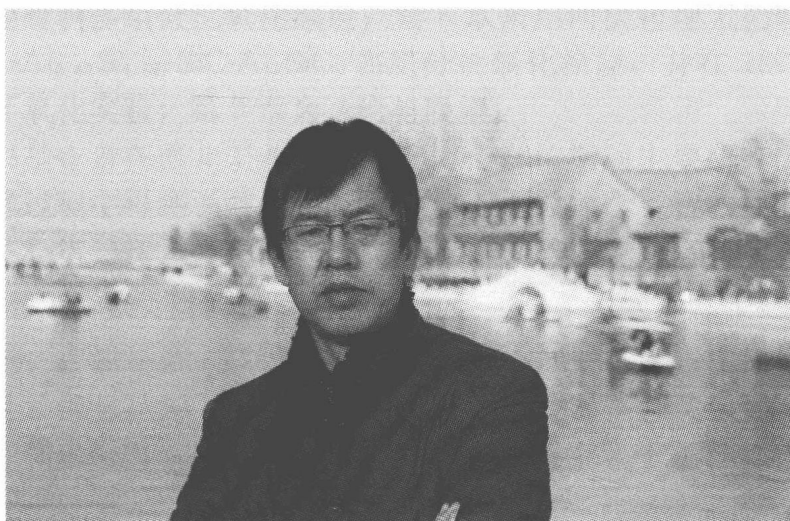
字数: 115 000

定价: 65.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

作者简介

焦更生，男，汉族，1965年9月生，陕西省潼关人。现为渭南师范学院化学与生命科学学院教授。1988年毕业于西北大学化学系，获得学士学位，2001年获得西北大学分析化学硕士学位，2008年获得西北工业大学材料学博士学位。现任陕西省化学会理事，渭南师范学院化学与生命科学学院学术委员会委员，学科带头人，《渭南师范学院学报》编委。主要从事药物分析和碳/碳复合材料研究工作，先后在《分析化学》《分析实验室》《西北大学学报》、*Surface & Coatings Technology*、*Materials Science & Engineering A* 等期刊发表相关论文80余篇，已有15篇论文被SCI、EI摘录。主持并完成陕西省教育厅、科技厅科研项目五项，院级科研项目十余项，参与国家自然科学基金项目一项。2005年、2008年、2010年和2014年四次获得院级科研一、二等奖，2007年获陕西高校科学技术奖三等奖，2008年获陕西高校科学技术奖一等奖。与西北工业大学合作项目“高温长寿命抗氧化涂层理论与应用基础研究”获2008年陕西省科学技术奖一等奖。



前 言

碳/碳 (C/C) 复合材料是以碳纤维为增强相的碳基复合材料, 是一种能在超高温条件下工作的高温结构材料, 在航空航天领域具有广阔的应用前景。然而, C/C 复合材料在温度高于 $673\text{K}^{\text{①}}$ 的环境下极易被氧化的特点在很大程度上限制了它的应用。因此, 高温抗氧化是 C/C 复合材料作为高温结构材料应用的前提条件。本书以高温抗氧化涂层为研究目标, 分别采用了包埋法、涂刷法和原位形成法等方法制备了 C/C 复合材料高温抗氧化碳化硅/复合陶瓷涂层, 进行了在 1773K 和 1873K 温度下静态自然对流空气中的氧化试验, 并采用扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线能谱 (EDS) 等手段分析了涂层在氧化前后的物相组成、显微结构以及形貌特征, 并对涂层的失效机理进行了探讨。

全书共七章: 第 1 章综述了 C/C 复合材料抗氧化涂层的研究现状及今后研究方向; 第 2 章研究了包埋法制备 C/C 复合材料 TiC 内涂层的结构和性能; 第 3 章讨论了 SiC 内涂层缺陷的形成机制及控制; 第 4 章制备了 C/C 复合材料抗氧化 $\text{SiC-MoSi}_2-(\text{Ti}_{0.8}\text{Mo}_{0.2})\text{Si}_2$ 单层涂层和多层高温抗氧化涂层; 第 5 章用涂刷法在 SiC-C/C 复合材料上制备了 C/C 复合材料多组分抗氧化涂层; 第 6 章采用两次包埋工艺制备出了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CrAl}_{0.42}\text{Si}_{1.58}\text{-SiC-Al}_4\text{SiC}_4$ 多组分抗氧化涂层, 并在 1873K 高温下进行了氧化实验; 第 7 章为结论与展望。

本书是作者在西北工业大学攻读博士学位期间主要研究工作的总结。写作过程中得到了西北工业大学博士生导师李克智教授和李贺军教授的精心指导和大力支持, 陕西省碳/碳复合材料工程技术研究中心刘应楼高工、张秀莲高工、郭领军老师、张守阳老师、张磊实验员、王闯博士、卢锦花博士、付前刚博士、史小红博士、石振海博士、赵建国博士、侯党社博士、魏剑博士、欧阳海波博士、黄敏博士、张雨雷博士、和永岗博士、王鹏云博士、李新涛博士和李正佳博士等的无

^① $T=t+273.15\text{K}$ 。

私帮助，在此对他们表示深深的感谢！

渭南师范学院王君龙教授、黄强教授，陕西铁路工程职业技术学院王闯教授，西安理工大学石振海博士对全书的实验和写作也给予了极大的帮助和支持，在此一并致谢！

本书的出版得到了陕西省科技厅科研项目(2013JM2014)、渭南师范学院学科项目(14TSXK04)以及渭南师范学院 2015 年学术著作出版基金联合资助。

鉴于作者水平有限，书中难免有不足之处，恳请读者批评指正！

作 者

2015 年 6 月 8 日于渭南师范学院

目 录

作者简介

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.1.1 C/C 复合材料的发展	1
1.1.2 C/C 复合材料在应用中存在的问题	3
1.1.3 C/C 复合材料的氧化机理	4
1.1.4 C/C 复合材料抗氧化设计思路及常用方法	5
1.2 C/C 复合材料涂层类型	8
1.2.1 单组分涂层	8
1.2.2 多组分涂层	8
1.2.3 多层多组分复合涂层	9
1.2.4 多层多组分复合梯度涂层	9
1.2.5 贵金属涂层	10
1.3 C/C 复合材料抗氧化涂层的制备工艺	10
1.3.1 化学气相沉积法	10
1.3.2 浸渗法	11
1.3.3 涂刷法	13
1.3.4 等离子喷涂法	13
1.3.5 溶胶-凝胶法	14
1.3.6 电子束喷涂法	14
1.3.7 电化学涂层	15
1.4 目前研究现状及今后研究方向	15
1.4.1 目前研究现状	15
1.4.2 今后的研究方向	17
1.5 背景及意义	18
1.6 本书的主要研究内容及创新成果	18

1.6.1	主要研究内容	18
1.6.2	主要创新成果	20
	参考文献	21
第2章	C/C 复合材料 TiC 内涂层的制备、性能研究	27
2.1	引言	27
2.2	涂层的制备	29
2.2.1	涂层的结构设计	29
2.2.2	涂层的制备工艺	29
2.3	涂层的表面特征和性能分析	30
2.3.1	涂层的显微结构及能谱分析	30
2.3.2	涂层的组成结构表征	30
2.4	结果与讨论	30
2.4.1	包埋法制备 TiC 内涂层的影响因素分析	30
2.4.2	TiC、SiC 内涂层表面和断面的显微形貌比较	34
2.4.3	复合涂层表面和断面的显微形貌比较	35
2.4.4	(SiC+TiC) 复合涂层的组成结构	39
2.4.5	(SiC+TiC) 复合涂层缺陷分析	40
2.5	结论	42
	参考文献	42
第3章	包埋法制备 SiC 内涂层缺陷的形成机制及控制	44
3.1	引言	44
3.2	SiC 内涂层的制备及性能测试	45
3.2.1	SiC 内涂层的制备	45
3.2.2	SiC 涂层的表征及性能测试	46
3.3	结果与讨论	46
3.3.1	包埋法制备 SiC 涂层缺陷的形成机制	46
3.3.2	改性剂对裂纹的控制作用	49
3.3.3	涂层的抗氧化效果	51
3.4	结论	52
	参考文献	52

第 4 章 包埋法制备 C/C 复合材料抗氧化 $\text{SiC-MoSi}_2-(\text{Ti}_{0.8}\text{Mo}_{0.2})\text{Si}_2$ 涂层的研究	53
4.1 引言	53
4.2 涂层的结构设计	55
4.2.1 单层涂层的结构设计	55
4.2.2 多层涂层的结构设计	55
4.3 涂层的制备工艺	56
4.3.1 单层涂层的制备工艺	56
4.3.2 多层涂层的制备工艺	56
4.4 涂层的表面特征和性能测试	57
4.5 结果与讨论	57
4.5.1 $\text{SiC-MoSi}_2-(\text{Ti}_{0.8}\text{Mo}_{0.2})\text{Si}_2$ 复相陶瓷单层涂层	57
4.5.2 $\text{SiC-MoSi}_2-(\text{Ti}_{0.8}\text{Mo}_{0.2})\text{Si}_2$ 复相陶瓷多层涂层	64
4.6 C/C 复合材料抗氧化 $\text{SiC-MoSi}_2-(\text{Ti}_{0.8}\text{Mo}_{0.2})\text{Si}_2$ 单层涂层及 多层涂层抗氧化机理分析	72
4.7 结论	75
参考文献	76
第 5 章 涂刷法制备 C/C 复合材料多组分抗氧化涂层的研究	79
5.1 引言	79
5.2 多组分抗氧化涂层的制备	80
5.2.1 多组分抗氧化涂层的结构设计	80
5.2.2 涂层的制备工艺	80
5.3 涂层的表面特征和性能测试	82
5.4 结果与讨论	82
5.4.1 涂层表面及断面的微观组织分析	82
5.4.2 涂层的断面形貌与元素分布	86
5.4.3 涂层的抗氧化机理探讨	87
5.5 结论	90
参考文献	90

第 6 章 包埋法制备 C/C 复合材料多组分 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CrAl}_{0.42}\text{Si}_{1.58}\text{-SiC-Al}_4\text{SiC}_4$ 抗氧化涂层的研究	92
6.1 引言	92
6.2 涂层的制备	94
6.2.1 涂层的结构设计	94
6.2.2 涂层的制备工艺	94
6.3 涂层的表面特征和性能测试	95
6.4 结果与讨论	95
6.4.1 涂层的表面及断面微观组织分析	95
6.4.2 高温等温氧化试验	98
6.4.3 涂层失效的机理分析	99
6.5 结论	101
参考文献	101
第 7 章 结论与展望	103
后记	105

第 1 章 绪 论

1.1 引 言

1.1.1 C/C 复合材料的发展

材料科学是现代科学技术的三大支柱领域之一。目前复合材料研究在材料科学领域中占据着举足轻重的地位。以 20 世纪 40 年代玻璃纤维增强塑料(俗称玻璃钢)的诞生为标志,近 60 年来,随着新型增强材料的不断出现和复合技术的不断进步,聚合物基、金属基、陶瓷基、碳基等复合材料相继出现,并正以前所未有的速度向前发展。这些复合材料以其自身所特有的优异性能,已经在各个学科领域中起着主要作用,特别在航空、电子、机械、汽车等重要工业体系以及人们的生活中应用更为广泛,当前,其应用空间仍在迅速扩展。由此预测,21 世纪复合材料将迅猛发展,并且广泛应用,甚至有复合材料代替合成材料的趋势^[1]。

复合材料的使用历史可以追溯到古代。从古至今沿用的稻草或麦秸增强黏土和已使用上百年的钢筋混凝土均由两种材料复合而成。20 世纪 40 年代,因航空工业的需要,发展了玻璃纤维增强塑料,从此出现了复合材料这一名称。50 年代以后,陆续发展了碳纤维、石墨纤维和硼纤维等高强度和高模量纤维。70 年代出现了芳纶纤维和碳化硅纤维。这些高强度、高模量纤维能与合成树脂、碳、石墨、陶瓷、橡胶等非金属基体或铝、镁、钛等金属基体复合,构成各具特色的复合材料。

实际上,人们对复合材料并不陌生,像竹子、贝壳、牙齿、骨骼、皮肤等都属于典型的天然复合材料,而本书所介绍的复合材料主要是指 20 世纪 40 年代发展起来的现代复合材料。

根据国际标准化组织(ISO)规定,复合材料是指“由两种或两种以上物理和化学性质不同的物质组合而成的一种多相固体材料”。各种材料在性能上互相取长补短,产生协同效应,使复合材料的综合性能优于原组成材料而满足各种不同的要求^[2,3]。

复合材料是由连续的基体相和分散的增强相按一定的复合方式共同组成。基体相在结构复合材料中主要起使增强体彼此黏结起来予以赋形并传递应力和增韧的作用；增强相属于分散相，主要起承受载荷的作用。因此，由构成复合材料的三要素：基体相、增强相、复合方法协同组成了复合材料。

复合材料的基体材料分为金属和非金属基体两大类。金属基体常用的有铝、镁、铜、钛及其合金；非金属基体主要有合成树脂、橡胶、陶瓷、石墨、碳等。增强材料主要有玻璃纤维、碳纤维、硼纤维、芳纶纤维、碳化硅纤维、石棉纤维、晶须、金属丝和硬质细粒等。复合材料的特点主要体现在两个方面：其一是各组员在性能上有“协同作用”，它不仅能保持原各组分的优点，而且产生原组分所不具备的新性能；其二是具有可设计性。

复合材料往往具备多种优良的性能，如刚度大、强度高、质量轻、耐腐蚀、耐高温、抗疲劳等，这些特点都是单一材料所不及的。

碳/碳(C/C)复合材料是20世纪60年代后期发展起来的一种新型高温结构材料。它是以碳纤维为增强相的碳基复合材料。该材料密度小，理论密度为 2.2g/cm^3 ，具有碳材料所具有的热性能，如低热膨胀系数、高热导率、高气化温度和良好的热震性能，同时在高温下还具有优异的力学性能，如高比强度、良好的断裂韧性和耐磨性能。其强度随温度的增加不降反升的性能，使其成为最有发展前途的高技术新材料之一^[4,5]。

C/C复合材料的发现来自一次偶然的实验^[6]。1958年，美国CHANCE-VOUGHT航空公司实验室测定碳纤维增强酚醛树脂中的碳纤维含量，由于实验过程中的失误意外得到了碳基体。通过对碳化后的材料进行分析，并与美国联合碳化物公司共同经过多次实验发现得到碳纤维增强碳基体复合材料，该材料具有一系列优异的力学和高温性能，是一种结构新型的复合材料。

由于受C/C复合材料致密化工艺和高温抗氧化技术的限制，该复合材料在起初的10年间发展较为缓慢^[7,8]。C/C复合材料的真正研究开始于20世纪60年代初期，特别是1962年日本碳公司研制出聚丙烯腈基碳纤维(PAN-CF)，1963年日本大谷杉郎研制出沥青基碳纤维后，有力地推动了碳纤维和C/C复合材料的发展。1965年左右，美国一家

公司发展了一种新型高温材料,称为增强热解石墨(PRG),其在宏观上是各向同性的,因而可消除一般热解石墨存在的易于分层现象及残余应力的弊端,作为大型高温结构材料的使用引起人们的重视。1968年,美国就将C/C复合材料作为火箭喷管等抗烧蚀材料。1974年,英国Dunlop公司首先利用化学气相沉积法制备的C/C复合材料用于“协和号”飞机的刹车系统并获得成功^[9],开辟了C/C材料在航空上应用的新纪元。1973年,美国开始研究航天飞机头部及机翼前缘采用的带有涂层的C/C复合材料,从而开始了抗氧化C/C复合材料的研究。70年代中期,C/C材料坯体的编织技术、成型技术、复合技术等方面已经有了长足的进展。到80年代,复合材料的致密化工艺逐渐完善并在快速致密化工艺方面取得了显著进展。同时C/C复合材料在生物材料、冶金炉材料、核能材料等方面有了新的突破。目前的研究内容主要包括^[10]:预制体织物的结构设计及多向织物加工技术;C/C复合材料致密化工艺及其对性能的影响,如等静压、化学气相沉积(CVD);而性能方面则注重于抗氧化性能的提高及高温强度的研究。此外,各种功能的C/C复合材料引人注目,如桑迪亚实验室研制一种蜂窝状C/C复合材料,具有质量轻,强度高和隔热性能良好的优点。同时因为C/C复合材料密度与人体的骨骼密度相仿,化学稳定性好,与肌肉组织有良好的生物相容性,在医学领域也开始研究^[11-13],并得到一些应用^[14]。

1.1.2 C/C复合材料在应用中存在的问题

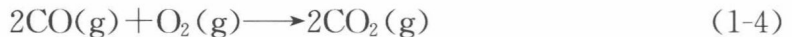
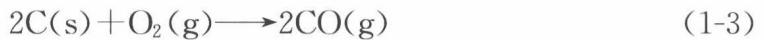
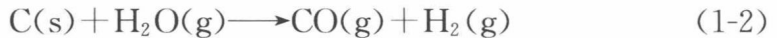
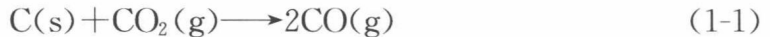
C/C复合材料具有诸多优点,但是碳材料的高温氧化问题却一直限制着其进一步应用^[15,16]。未作抗氧化处理的C/C复合材料在温度643K的含氧气氛中就开始氧化,根据材料的不同,初始氧化温度也有所差异。一般地,材料的石墨化度越高,初始氧化温度越高。例如,活性炭的氧化温度不到673K,高纯石墨在773K以上才开始氧化,而且氧化速率随着温度的升高而迅速增加。因此,未作抗氧化处理的C/C复合材料在高温氧化环境中应用时将会引起灾难性的后果^[17]。所以研究其氧化机理及抗氧化防护成为C/C复合材料作为高温结构材料应用的关键。有研究表明,C/C复合材料氧化失重1%,材料的强度要降低10%以上。另外C/C复合材料生产成本低,价格昂贵,因氧化

造成材料的过早失效在经济上也是极大的损失。因此,为了开发出性能优异的高温材料,提高碳材料的抗氧化性是有待于解决的一个重要课题^[18]。

1934年美国国家碳材料公司(National Carbon Co.)发表了专利,提出用表面涂层法来保护高温下使用的碳制品。20世纪40年代和50年代,冶金工业中多晶石墨电机的抗氧化处理方面也有大量的研究。到了60年代,研究的重点则集中于火箭和导弹的再入系统的石墨材料的抗氧化及烧蚀研究^[19]。C/C复合材料的抗氧化处理则开始于70年代初期,人们首次成功研制出了宇宙飞行器端部C/C的氧化防护体系。经过二十多年的努力,C/C复合材料抗氧化技术得到了不断地完善和发展。

1.1.3 C/C复合材料的氧化机理

C/C复合材料在含有O₂、CO₂和水的空气中发生的氧化行为与石墨非常类似,无论是碳纤维还是碳基体,都易形成CO或CO₂而被氧化^[20]。发生反应的化学反应式为



式(1-1)~式(1-4)甚至在氧分压很低的情况下仍然可以进行,氧化速率与氧气分压成正比^[21]。

C/C复合材料的氧化过程是从气体介质中的氧流动到材料边沿开始的。反应气体首先被吸附到材料表面,通过材料本身的空隙向内部扩散,以材料缺陷为活性中心,并在杂质微粒(Na、S、K、Mg等)的催化下发生氧化反应,生成CO和CO₂。最后,生成的气体从材料表面脱附^[22]。

试验表明,C/C复合材料的氧化侵蚀易发生在纤维/界面的高能区域,即纤维和基体界面的许多边沿点和多孔处,逐渐伸延到各向异性基体碳、各向同性基体碳、纤维的侧表面和末端,最后是纤维芯部的氧化^[23,24]。

Kowbel等^[1,19]提出了碳素材料的氧化机理,其氧化过程可分为三

个阶段：①氧化温度低于 873K 时，氧化过程由氧气与复合材料表面活性点的化学反应控制；②在 873~1073K 的温度内，由化学反应控制向（氧化气体的）扩散控制转变。转变温度因炭素材料的不同有较大的变化；③高于转变温度时，由氧化气体通过边界气体层的速度控制。

C/C 复合材料的氧化侵蚀在应用中又称为烧蚀。对 C/C 复合材料氧化过程的研究表明，影响其氧化失重和氧化速率的主要因素有^[25]：①氧化温度；②氧化时间；③材料的组成及显微结构；④热处理温度；⑤反应气体的流量；⑥参与反应材料的表面积。这些因素都是进行 C/C 复合材料抗氧化保护时应考虑的主要因素。

1.1.4 C/C 复合材料抗氧化设计思路及常用方法

C/C 复合材料的氧化过程，实质上就是氧气和碳纤维及碳基体在一定的条件下发生的一种氧化反应^[26]。其过程可分为以下三步：①反应气体的扩散；②反应气体在材料表面的吸附和氧化反应；③生成气体的脱附。因此，只要采取适当的措施防止氧气进入基体扩散，或者采取一些措施来提高材料本身（包括基体和碳纤维）的抗氧化性，就可以有效地保护 C/C 复合材料。

于是提出了两种抗氧化方法^[27]：基体改性法和抗氧化涂层法。

1. 基体改性技术

基体改性法就是通过适当的方法对组成 C/C 复合材料的碳纤维和基体进行改性，使其具有一定的抗氧化性。它可分为两种方法，即纤维表面涂层法和基体添加抑制剂法。其中基体添加抑制剂法是常用的一种方法。

1) 纤维表面涂层法

研究表明，C/C 复合材料的氧化主要集中在碳纤维和基体的界面处。因此，只要在此处涂覆一层隔绝层，切断氧的扩散就可达到抗氧化的目的，这就是纤维表面涂层法。

在纤维表面沉积 B-C、Si-B-C、Si-C 等涂层，再进行高温致密化。材料被氧化时，B 和 Si 先于碳氧化，生成玻璃态的 B_2O_3 、 SiO_2 ，起到了保护纤维和基体的作用^[28]。

2) 基体添加抑制剂法

基体添加抑制剂法是在基体中加入氧化抑制剂，在高温氧化后反应形成具有自愈合功能的玻璃态固熔体保护膜，起到隔绝氧气的作用。

在 C/C 复合材料基体中加入的抑制剂主要有硼化物 (B_2O_3 、 B_4C 、 ZrB_2 、BN)、硅化物 (SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2)。硼氧化后形成 B_2O_3 ， B_2O_3 具有较低的熔点和黏度，因而在碳和石墨氧化的温度下，可以在多孔体系的 C/C 复合材料中很容易流动，并填充到复合材料内连的孔隙中去，起到内部涂层作用，既可阻断氧继续侵入的通道，又可减少容易发生氧化反应的敏感部位的表面积。硅化物氧化后生成 SiO_2 ，它在氧化温度高于 1473K 时，黏度适中，可有效的流动进入裂纹，防止下面基体的氧化。

基体改性技术的添加剂选择要满足一定条件^[29]，这些条件包括：①与基体碳之间具备良好的化学相容性；②具备较低的氧气、湿气渗透能力；③不能对氧化反应有催化作用；④不能影响 C/C 复合材料原有的优秀机械性能。

Lavruquere 等^[30]用化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD) 在碳纤维上沉积一层 B-C 和 Si-C 等后，再用化学气相渗透法 (chemical vapor infiltration, CVI) 高温碳致密化，C/C 复合材料的抗氧化性能明显提高。崔红等^[31]用液相浸渍法在基体中添加了 ZrC 和 TaC。研究表明，碳化物在基体中分布均匀，与基体结合良好，有过渡界面层，颗粒小于 $1.0 \mu m$ ，具有良好的抗氧化烧蚀作用。闫桂沈等^[32]采用 Ti、W、Zr、Ta 为添加剂，以 Co、Ni 为助烧结剂，以 $TiCl_4$ 、 $ZrOCl_2$ 为助碳化剂，在基体中生成多元金属碳化物，形成一种多层次梯度防护体系，较大幅度地提高了材料的抗氧化性。朱小旗等^[33]在 C/C 复合材料基体中加入 ZrO_2 、 B_4C 、 SiC 、 SiO_2 。结果表明， ZrO_2 、 B_4C 、 SiC 、 SiO_2 的加入，大幅度地降低了复合材料的烧蚀率，提高了其抗氧化性能。罗瑞盈等^[34]采用在坯体中加入陶瓷微粉，快速 CVD 新途径制备了高抗氧化 C/C 复合材料，其氧化起始点温度比未加入的材料提高了 487K，氧化失重也较小。Park 研究了添加 $MoSi_2$ 对 C/C 复合材料氧化行为的影响，发现添加 $MoSi_2$ 后的 C/C 复合材料在温度 1073 K 以上的抗氧化性能得到极大的改善^[35]。

但是在 C/C 复合材料基体中加入抑制剂后，会引起材料力学和热学性能的下降。同时在高温下，硼酸盐类玻璃形成后具有较高的蒸气压

及氧的扩散渗透率,因此这种方法只限于 1273 K 以下的抗氧化保护。要实现温度高于 1273 K 的抗氧化保护,涂层技术是最佳的选择^[36]。

2. 表面抗氧化涂层技术

抗氧化涂层法是在制得的 C/C 复合材料表面合成耐高温抗氧化材料的涂层,阻止氧与 C/C 复合材料的直接接触,阻挡氧气在材料内部的扩散,从而达到高温氧化防护的目的。它是一种十分有效、常用的提高 C/C 复合材料抗氧化能力的方法,可以大幅度提高 C/C 复合材料在氧化环境下的使用温度和寿命。抗氧化涂层必须具有以下特性^[37-39]:

(1) 涂层系统必须能够有效地阻止氧的侵入。它既要有一个低的氧气渗透率,同时尽量减少涂层中的缺陷数目,保证涂层材料的均匀性。

(2) 涂层也要能阻挡碳的向外扩散。尤其对含有氧化物的涂层,因为氧化物易被碳还原。

(3) 涂层与基体、涂层之间要有较高的黏结强度。这需要涂层具有好的润滑性能和选择合适的工艺途径。

(4) 涂层与基体、涂层之间必须保证机械相容性和化学相容性。在升、降温度时,涂层与基体、涂层之间不能相互反应而分解或生成新相,或发生相变引起体积变化。

(5) 涂层与基体、涂层之间的热膨胀系数(CTE)尽可能匹配,以避免涂覆和使用时因热循环造成的热应力引起涂层出现裂纹,甚至剥落。

(6) 为防止涂层的挥发,涂层材料要有低的蒸气压。

(7) 考虑到实际的使用环境,涂层要具有一定的机械性能,可承受一定的压力和冲刷力。

另外,也要考虑涂层的耐腐蚀性能(耐酸、碱、盐及潮湿气体的侵蚀等)。设计抗氧化涂层时应考虑的因素见图 1-1^[40]所示。

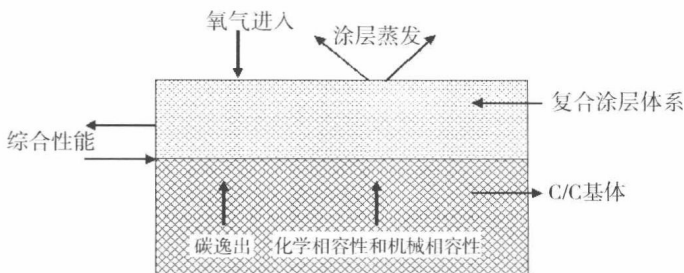


图 1-1 设计抗氧化涂层体系时应考虑的因素