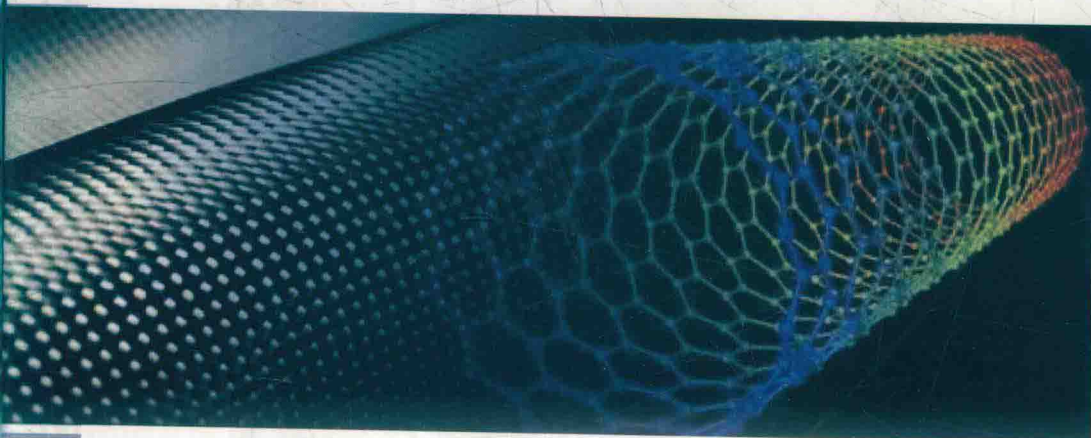


学术研究专著 · 材料科学与工程



碳/碳复合材料 AlPO_4

抗氧化陶瓷涂层研究

曹丽云 王彩薇 黄剑锋 等 著

TAN/TAN FUHE CAILIAO

AlPO_4 KANGYANGHUA

TAOCI TUCENG

YANJIU

西北工业大学出版社

学术研究专著·材料科学与工程

碳/碳复合材料 AlPO_4 抗氧化陶瓷涂层研究

曹丽云 王彩薇 黄剑锋 著
杨文冬 王开通 郝巍

国家自然科学基金(51272146)

国家自然科学基金(51472152)

国家自然科学基金(51672165)

国家自然科学基金(51172134)

陕西省重点科技创新团队基金(2013KCT-06)

西北工业大学出版社

西安

【内容简介】 本书总结了陕西科技大学曹丽云教授团队近几年关于碳/碳复合材料 AlPO_4 抗氧化陶瓷涂层的研究,针对碳/碳复合材料涂层防氧化技术存在的问题,研究了 AlPO_4 外涂层的制备方法——水热电泳沉积法和脉冲电弧放电沉积法,并在此基础上制备复相涂层,研究其涂层结构和性能影响,对高性能涂层材料的制备具有深刻的指导意义。

本书可作为碳/碳复合材料涂层的制备方法及结构与性能研究的参考资料,同时也可供从事碳/碳复合材料抗氧化研究的科研工作者以及工厂企业的相关人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

碳/碳复合材料 AlPO_4 抗氧化陶瓷涂层研究/曹丽云等著. —西安:西北工业大学出版社,2017.12
(学术研究专著·材料科学与工程)
ISBN 978-7-5612-5780-7

I. ①碳… II. ①曹… III. ①碳/碳复合材料—氮化物陶瓷—抗氧化涂层—研究 IV. ①TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 311646 号

策划编辑:雷 军

责任编辑:张珊珊

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号

邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpu.com

印刷者:陕西向阳印务有限公司

开 本:787 mm×1 092 mm

1/16

印 张:10.125

字 数:243 千字

版 次:2017 年 12 月第 1 版

2017 年 12 月第 1 次印刷

定 价:42.00 元



前 言

碳/碳复合材料是当前世界各国重点发展和研究的关键材料之一,它有许多优良的性能,如密度低、质量轻、摩擦因数小、耐磨损等,在高技术领域占有重要的地位。传统的碳/碳复合材料涂层制备工艺(如固渗法、化学气相沉积法、熔浆法等),由于步骤繁琐且涂层结构不均一,已经不能满足生产需求。本书中介绍了两种新方法:水热电泳沉积法和脉冲电弧放电沉积法。

水热电泳沉积法通过控制温度形成特殊的水热环境,利用电泳沉积固体颗粒的优点和线性直流稳压稳流的电源形成的阴阳电场,带正电的微粒朝阴极试样上移动,经过多次沉积,形成外貌均一、性能优良的固体膜。其优点是制备温度低、生产成本低以及不必进行后期高温的煅烧处理。

脉冲电弧放电沉积法其特点是将脉冲技术和电弧放电技术应用于电泳沉积过程中,在脉冲功能下,涂层周期性沉积,并且伴随阴阳两极间的电弧放电烧结过程,使沉积在基体表面的荷电颗粒高效沉积,从而成功获得均匀致密且结晶性较好的涂层。

通过近几年的研究,笔者对碳/碳复合材料 AlPO_4 抗氧化陶瓷涂层的新型制备工艺有了更加全面和清晰的认识。本书系统地总结了陕西科技大学曹丽云教授团队关于碳/碳复合材料 AlPO_4 抗氧化陶瓷涂层的研究成果。本书第 1~7 章由曹丽云教授撰写,其余作者对图表编辑、内容审定等做了大量工作。

全书内容主要包括碳/碳复合材料简介、碳/碳复合材料的防氧化技术、 $\text{C}-\text{AlPO}_4$ 外涂层简介、水热电泳沉积法和脉冲电弧放电沉积法制备 $\text{C}-\text{AlPO}_4$ 外涂层、水热电泳沉积法和脉冲电弧放电沉积法制备以 AlPO_4 外涂层为基础的复相外涂层等。

在此特别感谢为本书撰写提供帮助的硕士杨文冬、王开通、郝巍,同时也对本书写作中曾参阅的文献资料的作者表示衷心的感谢。此外,感谢国家自然科学基金(51272146, 51472152, 51672165, 51172134)和陕西省重点科技创新团队基金(2013KCT-06)的大力支持!

本书的内容力求安排合理、概念清晰、逻辑性强、通俗易懂,便于自学。由于水平有限,书中难免会有一些不足之处,真诚希望得到广大读者的批评指正。

曹丽云

于陕西科技大学

2017 年 8 月

目 录

第 1 章 引论	1
1.1 碳/碳复合材料简介	1
1.2 C/C 复合材料的氧化过程及特点	2
1.3 C/C 复合材料的防氧化技术	3
1.4 涂层 C/C 复合材料的静态氧化特征	9
1.5 C/C 复合材料氧化防护涂层当前待解决的问题及展望	10
参考文献	10
第 2 章 C-AlPO ₄ 外涂层简介	15
2.1 磷酸铝的物理化学性质及结构特点	15
2.2 磷酸铝的制备方法及应用	16
2.3 C-AlPO ₄ 外涂层的制备方法	18
参考文献	22
第 3 章 水热电泳沉积法制备 C-AlPO ₄ 外涂层	24
3.1 引言	24
3.2 C-AlPO ₄ 外涂层的水热电泳沉积法制备及表征	25
3.3 结果与讨论	28
3.4 水热电泳沉积制备 C-AlPO ₄ 外涂层的动力学研究	44
3.5 复合涂层的抗氧化性能及其氧化、失效机理	46
3.6 本章小结	50
参考文献	50
第 4 章 脉冲电弧放电沉积法制备 C-AlPO ₄ 外涂层	52
4.1 引言	52
4.2 C-AlPO ₄ 外涂层的制备及表征	52
4.3 结果与讨论	53
4.4 本章小结	63
参考文献	63

第 5 章 水热电泳沉积法制备 $\text{C}-\text{AlPO}_4$ -莫来石复相外涂层	64
5.1 引言	64
5.2 莫来石/ $\text{SiC}-\text{C}/\text{C}$ 试样的制备及表征	65
5.3 莫来石/ $\text{SiC}-\text{C}/\text{C}$ 试样抗高温氧化行为分析	69
5.4 $\text{C}-\text{AlPO}_4$ -莫来石复相外涂层的制备及表征	76
5.5 结果与讨论	79
5.6 复合涂层的高温抗氧化性能及其氧化失效机理	102
5.7 本章小结	104
参考文献	105
第 6 章 脉冲电弧放电沉积法制备 $\text{C}-\text{AlPO}_4/\text{SiC}$ 复合涂层	107
6.1 引言	107
6.2 $\text{C}-\text{AlPO}_4/\text{SiC}$ 复合涂层的制备及表征	108
6.3 结果与讨论	112
6.4 本章小结	142
参考文献	143
第 7 章 脉冲电弧放电沉积法制备 $\text{AlPO}_4-\text{SiC}_n-\text{MoSi}_2$ 外涂层	145
7.1 引言	145
7.2 $\text{AlPO}_4-\text{SiC}_n-\text{MoSi}_2$ 外涂层的制备及表征	146
7.3 结果与讨论	148
7.4 本章小结	155
参考文献	156

第 1 章

引 论

1.1 碳/碳复合材料简介

碳/碳复合材料(即 C/C 复合材料)的成分仅为碳元素,由于其兼具石墨和其他碳材料的特点,具有导热性高、CTE 低以及热冲击性能高等特性,在航空、航天、生物医药等领域得到了广泛的应用^[1-5]。

C/C 复合材料具有十分优异的综合性能,但也有不足之处,其在高温有氧环境表现出较差的抗氧化性能,即在空气中 370℃ 就会开始氧化,且在超过 500℃ 后,其氧化速度会随着温度的增加而急剧增加,大大削弱其高温性能。因此,高温下保护 C/C 基体对于提高应用领域意义重大^[6-8]。关于 C/C 基体的氧化保护研究,在各大科研机构迅速展开,取得了不同程度的进展。随着我国科技力量的壮大,我们探索的领域在快速拓展,对于性能优良的新型材料需求甚多,尤其是近几年发展起来的 C/C 复合材料。因此,我们需要进一步优化保护 C/C 材料的防氧化技术并开辟新的抗氧化涂层系统^[9]。

1.1.1 C/C 复合材料的发展概况

C/C 复合材料是世界各个国家重点发展和研究的关键材料之一^[10]。美国研究人员偶然在实验过程中,实验操作失误导致酚醛基热解成为碳基体,得到了具优异性能的复合型材料^[11-14]。

最初发展速度比较缓慢,到了 20 世纪 60 年代末,C/C 复合材料才正式发展为材料体系中的一员;从 60 年代末 70 年代初开始,欧美国家通过大力发展和研究,开发了许多具有优异性能复合材料的制备技术,大范围地提高了生产的效率和应用的空间^[15];80 年代以来,C/C 复合材料的发展进入了一个更高的层次,经济发达国家如日本、俄罗斯等也纷纷加入到这一领域,在致密化工艺和优化性能等方面取得了较大的进步。C/C 复合材料已成为当今的热门新型材料之一^[5,16-17]。

1.1.2 C/C 复合材料的性能及应用

C/C 复合材料有许多优良的性能,在高技术领域占有重要的地位。其密度低,因而质量很轻,摩擦因数小,因而具备耐磨损的优势,根据其以上特点,科研工作者经过研究和实际应用,将其应用到飞机和汽车的刹车系统上,如今以碳/碳复合材料为原料的刹车片已大范围运用于大型客机^[18];制造的飞行器系统中的刹车片不仅质量大幅度减轻,而且

超级耐磨,驾驶人员操作起来简单平稳,遇到紧急情况需要制动时,刹车片可以承受住制动过程中产生的热量。另外,相比于钢制刹车片,碳刹车片的使用寿命较长,这样可以较大程度节省费用^[19-22]。因其高温下耐烧蚀、强度和模量高的特点,C/C复合材料可以运用于高标准的器件中,并能服务于恶劣的烧蚀的领域,如中国长征系列火箭、东风系列导弹系统的喷管、喉衬部件上,中国制造的神舟系列飞船的耐热结构材料^[23-27]。优异的生物相容性与潜在的力学相容性使C/C复合材料在生物医药方面 also 具有很好的应用前景^[28-32];C/C复合材料制成的骨盘、骨夹板和骨针已有临床应用,用其制成的中耳修复、人工齿根也有研究报道。

1.2 C/C复合材料的氧化过程及特点

C/C复合材料的氧化过程^[33-34]是一个非碳化的多相反应。同其他碳材料一样,C/C复合材料中存在一系列的晶格缺陷,或碳化、石墨化过程中产生的内应力,以及杂质的存在使得C/C复合材料中存在一些活性点部位。这些活性点部位易吸附空气中的氧气,并且在温度高于370℃时开始发生氧化反应,生成CO和CO₂(见式(1-1),式(1-2)),即使在极低的氧分压下,也具有很大的吉布斯(Gibbs)自由能差,驱动反应快速进行,其氧化速度与氧分压成正比。



C/C复合材料的氧化过程可简述如下:①反应气体沿着碳材料表面传递;②反应气体吸附在碳材料表面;③在材料表面进行氧化反应;④氧化反应生成的气体产物的脱附;⑤生成的气体产物反向传输进入到环境中去。因为C/C复合材料是多孔材料,在外部表面没有反应完的气体通过气孔扩散到材料内部,气体一边扩散到材料内部,一边和气孔壁上的碳原子反应。在低温下(400℃左右),气孔内的扩散速度比反应速度大得多,整个试样均匀地起反应;随着温度地升高(450~650℃),碳的氧化反应速度加快,因反应气体在气孔入口附近消耗得多,故试样内部的反应量减少。温度进一步升高(650℃),反应速度进一步增大,则反应气体在表面就消耗完了,气孔内已经不能起反应。也就是说,纤维/基体界面的高能 and 活性区域或孔洞是C/C复合材料中优先氧化的区域,所产生的烧蚀裂纹不断扩大并向材料内部延伸,并产生表面氧化。随后的氧化部位依次为纤维轴向表面、纤维末端和纤维内芯层间各向异性碳基体、各向同性碳基体。C/C复合材料的氧化失效是由于氧化对纤维/基体界面的破坏及纤维强度的降低,形成大量的热损伤裂纹,并不断扩展,引起材料结构的破坏。C/C复合材料的氧化过程在一定程度上还受到纤维及基体类型、编织方式、热处理温度、杂质含量和石墨化程度的影响。不同的工艺制备出的C/C复合材料的氧化性能也不同。

1.3 C/C 复合材料的防氧化技术

C/C 复合材料的防氧化途径主要有两种:①改性技术,其主要目的是使得 C/C 基体本身能够耐氧化;②涂层技术,其本质是利用高温涂层隔离氧和 C/C 基体来达到防氧化的目的。

1.3.1 C/C 复合材料的基体改性技术

C/C 复合材料的基体改性技术主要有以下几种方式。

1. 碳纤维改性

S. Labruquere 等^[35]研究表明,碳/碳复合材料的氧化过程首先发生在碳基体/碳纤维界面,氧气通过不紧密的界面间隙进入材料内部,氧化碳纤维。根据这个思路得知,对碳纤维进行抗氧化改性能在一定程度上对碳/碳复合材料进行保护,减小其氧化速率。他们采用 CVD 技术在碳纤维上沉积 Si-B-C 膜,再利用 CVI 技术制得 C/Si-B-C/C 复合材料,抗氧化测试结果表明该复合材料表面和界面处形成一种玻璃态化合物,有效抑制了界面处的氧化。T. M. Keller 等^[36]在碳纤维表面多次涂敷有机硅硼基聚合物,经过低温预处理后,碳纤维表面沉积的聚合物涂层能够在 600℃ 的氧化气氛下有效保护碳纤维。除在碳纤维表面涂敷涂层外,对碳纤维表面进行气相处理同样可以在一定程度上提高其抗氧化性能。Y. Suzuki 等^[37]用臭氧处理碳纤维和碳基体,表面处理加强了纤维和基体的界面结合,使材料的抗氧化性能大幅度提高。文献^[38]的研究结果表明,臭氧处理碳纤维不仅增加了羧基官能团的数目,而且使纤维表面变得光滑,石墨化程度提高,纤维的润湿性也得到很大改善,这些都有利于材料抗氧化性能的提高。

2. 液相浸渍法

由于成型、烧结工艺因素等原因,碳/碳复合材料基体中不可避免地存在着许多气孔和微裂纹,这些结构缺陷的存在不仅增加了材料的比表面积,使氧化反应的活化点增多,而且为氧扩散到材料内部提供了通道。因此采用含有阻氧成分的溶液浸渍碳/碳基体,填充这些缺陷位,并在材料表面形成一层很薄的覆盖层,减少了氧化反应活化点,有效地提高材料的抗氧化性能。T. Sogabe 等^[39]将碳/碳复合材料在 1 200℃ 的熔融 B_2O_3 中高压浸渍,在 800℃ 的静态氧化气氛下可以对材料有效保护 24 h,材料的氧化质量损失仅为 2.5%。而 2.5% 的氧化质量损失据分析是由于浸渍过量的 B_2O_3 挥发引起的。因此,可以通过优化工艺参数控制 B_2O_3 的渗透量来减小氧化失重。W. M. Lu 等^[40]将臭氧处理的多晶石墨浸入磷酸和氢氧化铝配成的溶液中,在 150℃ 保温 10 h,经过后期处理,不仅在材料的内孔隙,而且在材料表面形成了耐烧蚀的 $\alpha-Al(PO_3)_3$ 层,可以在 1 250℃ 的静态空气中对材料进行短时间保护。刘重德等^[41]采用磷酸无机高分子复合盐浸渍处理一种本身抗氧化的碳/碳复合材料,改性后的材料在 650℃ 静态空气中氧化 65 h 后,质量损失仅为 5%。易茂中等^[42]用磷酸、正硅酸乙酯、硼酸的单独或者混合液+改性剂+活化剂

对碳/碳刹车副进行浸涂处理,使碳/碳复合材料的起始氧化温度提高了近 200°C 。

浸渍法是一种相对简单、快速的碳/碳复合材料基体改性方法,并且对材料的力学性能影响较小,但氧化抑制剂在较高温度便迅速挥发,导致氧化保护失效。因此,该方法只适用于在 $1\,000^\circ\text{C}$ 以下温度保护碳/碳复合材料。

3. 添加剂法

添加剂法是指在材料合成时通过共球磨或共沉淀等方法将氧化抑制剂或前驱体弥散到基体碳的前驱体中,共同成型为碳/碳复合材料。这些添加剂主要包括 B, Si, Ti, Zr, Mo, Hf, Cr 的氧化物、碳化物、氮化物、硼化物等,也可能是它们的有机烷类。它们提高碳/碳复合材料抗氧化性能的机理大致为,添加剂或者添加剂与碳反应的生成物与氧的亲合力大于碳和氧的亲合力,在高温优先于碳被氧化,反应产物不与氧反应,或高温反应形成高温黏度小、流动性好的玻璃相,不仅填充材料中的孔隙和微裂纹,使材料结构更加致密,而且在材料表面形成一层致密的化学阻挡层,减少材料表面的氧化反应活性点数目,阻止氧气和反应产物扩散到材料内部。McKee 等^[43]在合成碳/碳复合材料时加入 ZrB_2 , B, BC_4 等氧化抑制剂粒子,高温下材料表面形成的氧气阻挡层可以在 800°C 以下温度段对材料进行有效保护。随着温度升高,水蒸气的存在导致氧化硼玻璃相快速挥发,氧化保护失效^[44-45]。研究表明, SiO_2 的存在则可以一定程度上稳定高温 B_2O_3 ,使材料的抗氧化温度提高,达到中温段抗氧化。为此,刘其城等^[46]在没有黏结剂的情况下,以石油生焦作碳源,掺入了 B_4C 和 SiC 两种氧化抑制剂模压成碳/碳复合材料。成型试样在 $1\,200^\circ\text{C}$ 温度下氧化 2 h 后失重小于 2%,而在 $1\,100^\circ\text{C}$ 以下温度氧化 10 h,失重均小于 1%。

氧化抑制剂的添加可以极大地提高碳/碳复合材料的抗氧化性能。但是,氧化抑制剂的加入是以降低材料的力学性能为代价的。加入量过多就会使复合材料的力学性能明显下降,尤其是在较高温度条件下使用的碳/碳复合材料不允许加入过多低熔点异相物质;而加入量太少,不足以形成满足要求的玻璃层,起不到完全隔离氧扩散进入碳/碳复合材料基体的作用。因此,根据材料的用途来控制添加剂的量也成为制备碳/碳材料的一个重点。

4. 溶剂热法

溶剂热法是近年来一种用于制备材料的新工艺,在材料科学和合成化学、化工领域被广泛用来制备无机纳米材料、有机聚合物和在常温条件下难以甚至无法制备出来的一些新材料。黄剑锋^[47]等首次采用溶剂热法对碳/碳复合材料基体进行改性,使复合材料在低温下的抗氧化性能大幅度提高。其主要原理是溶剂热过程中形成的高温、高压超临界环境下的流体具有很强的运送能力,将液相中的氧化抑制粒子在一定温度和压力下,通过扩散、溶解和反应等物理化学作用运送到基体内部,填充基体的孔隙,阻止氧与碳基体反应,保护整个碳/碳复合材料。这种方法的优点是工艺控制简单,原料价格低廉,反应温度低,而且生成的抗氧化前驱体和基体的高温热匹配性能好,对材料的力学性能几乎没有影响。

5. 微波水热法

微波水热法是在微波法和水热法基础上发展起来的一种新的材料制备技术。这种技术独特之处就在于其采用的不是普通的加热方式,而是用微波对水热体系直接进行加热,不仅利用了微波选择性加热,加热速度快、均匀,没有温度梯度的独特优点,可以大大缩短反应时间,提高反应效率。同时,将水热反应温度低,反应过程中气-液-固相扩散、传质速度快、渗透能力强等特点结合起来,克服了普通水热反应时间过长的缺点,节约了成本。由于其操作简单,是一种很好的碳/碳复合材料基体抗氧化改性方法。将电沉积和此方法结合起来,还可以制备出抗氧化性能很好的涂层材料^[48]。

6. 超声水热法

超声水热法是近年来发展起来的一种将超声化学法与水热法结合起来制备材料的新工艺。其基本原理是利用超声波空化作用形成的持续高温、高压迅速分散、溶解反应物,加速化学反应,缩短反应时间。同时,利用水热过程中超临界流体强的运送、扩散等优点。因此,可以通过这种方法可以促进氧化抑制剂快速、均匀地渗入碳/碳复合材料。该工艺的优点是反应温度低,设备简单,反应时间短,效率高。笔者所在的课题组已在该方面开展了初步的研究工作^[49]。

1.3.2 C/C 复合材料的抗氧化涂层技术

1.3.2.1 抗氧化涂层的特性

由于改性技术不能完全使 C/C 复合材料与氧隔离,因而抗氧化温度和寿命都是有限的。通过改性技术得到的 C/C 复合材料工作温度一般不超过 1 000℃。要使 C/C 复合材料能在高温氧化气氛下长期、可靠地工作,并能承受从室温至高温的热冲击,必须依靠涂层技术来防氧化。

设计可靠的、有效的、长时间的高温抗氧化涂层必须具有以下特性:

- (1) 涂层材料的熔点要高,与 C/C 复合材料要有适当的热匹配,以避免涂覆和使用时因热循环造成的热应力引起涂层剥落;
- (2) 氧的扩散渗透率要低,涂层系统必须能够有效阻止氧向内侵入,在高温氧化环境中阻止各种氧化性物质向基体内部扩散;
- (3) 涂层与 C/C 复合材料的界面必须保证机械和化学相容性。在升、降温过程中,界面间不能互相生成一些不需要的相或相变;
- (4) 能够阻止基体碳向外扩散,另外涂层与基体要有适当的黏附性;
- (5) 涂层必须具有低的挥发性,避免高温下自行退化和防止在高速气流中很快被烧蚀;
- (6) 涂层要尽可能承受一定的压力和冲击力且同时涂层具有良好的耐腐蚀性能。

1.3.2.2 防氧化涂层体系

一、硅基陶瓷涂层

硅基陶瓷涂层是目前研究最深入,发展最成熟的抗氧化涂层体系。它的抗氧化机理是通过在材料表面合成 Si 基陶瓷化合物涂层,其中所含的硅化物先与氧反应,生成氧化硅,形成保护层,阻止材料中的碳结构进一步与氧反应,从而达到抗氧化的目的。

1. 单层硅基陶瓷涂层

单层涂层分为单相涂层和复相多组元涂层。其中单相涂层往往很难实现 C/C 复合材料的全温度防氧化保护,而复相多组元涂层可以封闭氧化通道的产生。复相涂层通常是利用可以生成硅氧化物的硅化物(如 WSi_2 , MoSi_2 和 HfSi_2)与热膨胀系数较小的陶瓷材料混合作为涂层材料。A. Joshi 等^[50]在 Si-Hf-Cr 单层涂层的基础上,利用石墨颗粒与涂层中所含的 Si 原位反应,将 SiC 颗粒均匀地弥散在 Si-Hf-Cr 熔浆涂层中,研究表明, SiC 颗粒起到细化晶粒,阻止裂纹扩展的作用,从而提高了涂层的抗氧化性能。李贺军等^[51]利用 SiC 晶须增韧 Si-SiC 涂层,研究发现,在硅化物涂层中引入一定量的 SiC 晶须,可改善涂层的微观结构,提高涂层的抗氧化能力。

2. 双层硅基陶瓷涂层

双层涂层,内层一般选用硅基非氧化物作为阻挡层,外层选用高温玻璃作为封填层。阻挡层不仅阻挡氧化气体的渗入,还可以阻挡碳向外扩散。但是阻挡层涂层材料与 C/C 复合材料的热膨胀系数不可能完全匹配,由此产生的热应力使涂层内部出现了裂纹,裂纹成为氧扩散的通道,氧与 C/C 复合材料接触发生氧化反应,所以对涂层中的裂纹进行封填是必要的。SiC 与 C/C 基体良好的物理化学相容性,因此目前大多采用 SiC 作为双层涂层的内涂层,密封层则选用可以愈合 SiC 涂层的裂纹和孔隙的高温玻璃、高温合金和耐火氧化物等。

曾燮榕等^[52-53]利用包埋法和浸渍法制备 MoSi_2 -SiC/玻璃复合涂层系统。实验表明:该涂层在 1 500℃ 和 1 600℃ 高温氧化中表现出优异的抗氧化性能。这主要归因于 MoSi_2 /SiC 相界面可以降低裂纹尖端的应力集中,又使裂纹优先沿相界面扩展,裂纹扩展路径曲折,不易形成穿透裂纹。

3. 多层硅基陶瓷涂层

Yaocan Zhu 等^[54]利用渗硅技术制得的 $(\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4)/\text{C}$ 功能梯度涂层,使 C/C 复合材料在 1 550℃ 氧化 20h 后失重仅为 0.25%。由于 Si_3N_4 拥有与 SiC 相当的耐火性能,而且其热膨胀系数小于 SiC,因此更好地解决了涂层与材料之间热膨胀系数不匹配的矛盾,提高了涂层的抗氧化能力。

黄剑锋、曾燮榕等^[55]采用包埋法制备了含有莫来石, Al_4SiC_4 , SiC, Al_2O_3 等的多组分复合涂层。研究表明,此涂层体系可以在 1 500℃ 有效保护碳/碳复合材料 41 h,氧化失重小于 2%,并表现出了优异的抗热震性能。利用上述的第二种多组分涂层形成原理,黄剑

锋等^[56]还采用二次固渗法制备了 $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -莫来石涂层,其在 $1\,600^\circ\text{C}$ 下能有效保护碳/碳复合材料 80 h,氧化失重小于 2.3%。

黄剑锋等^[57]利用原位形成法制备 SiC /硅酸钇/玻璃复合涂层,该涂层结构致密,能在 $1\,600^\circ\text{C}$ 下对碳/碳复合材料有效保护达 202 h,涂层试样的氧化失重小于 0.7%。

二、玻璃涂层

由于以硅化物为主要成分的陶瓷涂层与 C/C 复合材料的热膨胀系数依然存在差异,因此,在高温下涂层所产生的裂纹为氧气的扩散提供了通道,使得该类涂层的抗氧化性能减低并最终失效。玻璃涂层可以解决此类缺陷,能在高温下愈合涂层中的裂纹。

1. 硼酸盐玻璃涂层

B_2O_3 为硼酸盐玻璃的主要熔体成分。然而在室温条件下, B_2O_3 对潮湿环境表现出高敏感性 & 高挥发性,另外随着温度的升高其润湿性也减低。这些特点都大大地限制了硼酸盐玻璃涂层的抗氧化作用,使其在 $1\,000^\circ\text{C}$ 以上的有氧环境里失效。

考虑到以上性能难题,研究者们对 B_2O_3 涂层进行了改善,使其发挥更好的抗氧化功效。在 C/C-SiC 基体材料表面,制备金属氧化物(Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , CaO 等)及碳化硼封填层,通过高温过程中成分的相互反应生成金属硼化物,涂层的抗氧化温度可达 $1\,100^\circ\text{C}$ 。

高温下 $\text{B}_4\text{C}-\text{SiC}$ 玻璃涂层体系中,由于 B_4C 及 SiC 会与氧反应,因而可以形成稳定 $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 二元体系。该体系通过 B_2O_3 的流动性可以携带 SiO_2 对内层的裂纹进行愈合,形成致密的阻氧屏障,掩蔽 C/C 复合材料表面氧化活性点,提高涂层的抗氧化性能。其有效防护温度可以达到 $1\,200^\circ\text{C}$ 。

Federico Smeacetto 等^[58]在 C/C-SiC 涂层表面制备了双层结构硼酸盐玻璃,该试样在 $1\,300^\circ\text{C}$ 的条件下具有很好的抗氧化性能。

2. 磷酸盐玻璃涂层

磷酸盐是一种新型的无机黏结剂,具有无味、无毒以及良好的高温性能等优点。磷酸铝、磷酸钙、磷酸钡等磷酸盐作为玻璃形成体通过相互结合可获得所需性能的玻璃。稳定的磷酸盐玻璃中重要的组分为磷酸铝,结构以 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 网络为基础。

磷酸盐涂层具有较强的黏结能力,固化后生成的产物与涂层粉料及基体有着良好的相容性。磷酸盐系列的胶结理论可分为两种:①薄膜胶结理论。通过受热,酸式磷酸盐生成一层薄膜包裹住周围的颗粒,从而使颗粒黏结在一起;②无机聚合理论。通过受热,酸式磷酸盐发生聚合作用生成链状分子,形成玻璃态而使颗粒黏结。

相比于其他涂层,磷酸盐涂层原材料价格低廉,涂刷工艺简便,并且适用于飞机碳刹车盘的工作温度范围,因而在飞机碳刹车盘非摩擦面的防氧化研究领域受到重视。

磷酸盐涂层系统具有良好的致密性与结合性,其抗氧化性能和抗热震性能均较好。磷酸盐能够润湿 C/C 复合材料基体,将其涂层浆料充分地铺展在 C/C 表面,从而可以封填住 C/C 表面的孔洞等缺陷,降低基体材料的氧化活性点及热膨胀失配。另外,磷酸通

过受热脱水会产生 P_4O_{10} 。 P_4O_{10} 的结构为磷氧相互交联的网络架状,因而当其附着在 C/C 复合材料内孔表面时会形成一层薄的内孔涂层。当环境中的氧通过外涂层或涂层裂纹渗入,这种 P-O 网状结构内涂层会起阻挡作用,因而使材料无法发生氧化,而且 P_4O_{10} 在一定温度下会沿着氧分子向涂层内扩散的通道反向逐渐逸出,这也加强了涂层系统的抗氧化能力。

目前国内部分科研机构在磷酸盐涂层的相关理论及实验研究方面取得了较大的进展,主要集中于飞机碳刹车盘的抗氧化防护。

华兴航空机轮公司杨尊社等^[59]以磷酸和金属磷酸盐为主料,以硼酸和酸溶性金属氧化物为辅料,再加入少量磷酸盐改性剂,采用溶胶-凝胶工艺,在 C/C 复合材料试样上制备了磷酸盐涂层。该涂层试样在温度 710°C , 空气流量为 200 mL/min 的双管式炉管内氧化 24 h 后,失重率为 4.7%。涂层试样经 710°C , 2 min $\rightarrow$ 室温, 3 min 循环 50 次, 850°C , 2 min $\rightarrow$ 室温, 3 min 循环 5 次, 1100°C , 2 min $\rightarrow$ 室温, 3 min 循环 3 次的热震试验后,失重率为 0.58%。

中南大学刘槟等^[60]以磷酸、磷酸盐等为原料研制的多组分涂层在 900°C 氧化 10 h 后,失重率为 10.37%。

西北工业大学超高温复合材料重点实验室 C/C 复合材料研究中心对磷酸盐涂层也进行了大量的研究。他们选用不同的原材料制备了两种磷酸盐涂层^[61]。其中,以氧化铝、氧化硼、磷酸铝以及几种酸性氧化物为涂料制备所得的 I 型磷酸盐涂层在静态空气中经 650°C 氧化 30 h 后失重率为 1.2%;经 800°C 氧化 8 h 后失重率为 7.07%。以氧化硼、氧化硅以及几种磷酸盐为涂料制备所得的 II 型磷酸盐涂层在 700°C 下氧化 66 h 后失重率为 1.11%; 900°C , 3 min $\rightarrow$ 室温, 2 min 急冷急热于 10 h 内循环 100 次后失重率为 1.6%。在氧化实验过程中,II 型磷酸盐涂层与基体结合牢固,一直保持完好,没有发生剥落,说明该涂料具有耐高温、热稳定型好的优点,适合作为 C/C 复合材料表面防氧化涂层。

西安航天复合材料研究所超码科技有限公司薛宁娟等^[62]研制了一种以磷酸、磷酸盐、硼化物等为原材料的磷酸盐涂层,对其抗氧化性能及表面微观形貌进行了研究。结果表明: 650°C 烧结的涂层氧化防护性能明显优于 900°C 烧结的;在 700°C 氧化 30 h 后,最小氧化失重率仅为 1.76%,氧化后涂层仍然保持完整致密,经过 900°C , 3 min $\rightarrow$ 室温, 2 min 循环 30 次和 1100°C , 3 min $\rightarrow$ 室温, 2 min 循环 10 次的连续热震后,失重率为 1.97%,涂层与 C/C 基体结合良好,涂层的热性能稳定。

1.3.2.3 C/C 复合材料表面防氧化涂层制备技术

1. 包埋法

包埋法制备涂层的基本原理是把 C/C 复合材料包裹在欲包埋粉料里,在一定温度下经热处理,通过包埋粉料与试样表面发生复杂的物理化学反应而形成涂层。含硅涂层或向基体中渗硅都采用此法^[63-64]。

包埋法与其他方法相比,优点在于:①过程简单;②从欲成形到最终产品,尺寸变化小;③对任何纤维增强结构都适用;④涂层与基体间能形成一定的成分梯度,与基体结合

良好。缺点在于:①高温下容易发生化学反应使纤维受损,影响基体的力学性能;②涂层均匀性很难控制。

2. 化学气相沉积法

化学气相沉积法是制备 C/C 复合材料抗氧化涂层的重要方法之一。其涂层材料是以化合物的方式引入沉积炉内,在一定温度、压力下,各种原料经过分解、合成、扩散、吸附、解吸,在 C/C 复合材料基体表面形成涂层的过程。该方法制成的涂层致密、纯度较高,而且涂层的组织、形貌、成分可以控制。目前已有报道利用该法在 C/C 复合材料表面制备了 SiC, Si₃N₄, TiC, ZrC 等涂层^[65-66]。

3. 原位形成法

原位形成法的基本原理是通过混合单质硅和与其润湿良好的金属氧化物,涂覆于预先制备有 SiC 内涂层的试样表面,在气氛保护下烧结预先形成致密的 Si 和金属氧化物先驱体涂层,然后在一定的温度和氧化气氛下预氧化一段时间,则可以原位生成抗氧化性能好、氧气渗透率低、耐高温的硅酸盐外涂层^[67]。此方法的独特之处在于大胆采用高温氧化气氛来制备外涂层,不仅节约了成本,还开创了一条新的道路。这种方法容易对涂层的组分进行控制,可以制备多种硅酸盐涂层,以适应不同温度段涂层需要。但是该方法对内涂层的要求较高,要求内涂层在预氧化期间能对试样进行有效保护。用此方法制备的 SiC/硅酸钇/玻璃涂层具有优良的抗氧化性能,能对碳/碳复合材料在 1 600℃有效保护超过 200 h,且试样表现出极低的失重速率。

4. 凝胶注模反应烧结法

清华大学朱青山等^[68]利用凝胶注模成型方法,应用固渗原理成功制备了性能优良的碳材料 SiC 抗氧化涂层。其基本过程是用所需粉料配制成料浆,往料浆中加入少量的有机单体,将基体浸入料浆中,然后加入催化剂及引发剂,使悬浮体中的有机单体聚合交联形成三维网状结构,将料浆原位凝固,则在基体表面生成较厚的含有反应粉体的凝胶层,经过干燥和高温热处理可制得致密的涂层。其优点是凝胶层干燥后涂层强度高、不易开裂,和固渗工艺相比,其粉体用量大大降低,有效降低了成本。采用此工艺制备得到的富 Si 的 SiC 涂层具有优良的抗氧化和抗热震性能,连续的单质硅相填充了 SiC 涂层孔隙,大大提高了涂层的抗氧化性能。

1.4 涂层 C/C 复合材料的静态氧化特征

涂层 C/C 复合材料的静态氧化过程除与 C/C 材料本身氧化规律有关外,还与涂层的性质,涂层与基体的界面结合等因素密切相关。

一般说来,涂层 C/C 复合材料静态氧化过程可分为以下几个步骤^[69]:①介质(环境)中的氧通过涂层表面的空气流动至边界层;②氧通过涂层的微裂纹和孔隙扩散到达 C/C 材料与涂层的界面;③氧在致密的涂层内扩散,并到达 C/C 材料与涂层的界面;④氧与界面的碳反应生成气相产物;⑤生成的气相产物通过涂层的微裂纹、孔隙或致密的涂层反向

扩散离开界面;⑥气相产物通过空气滞留边界层扩散到介质中。

涂层 C/C 复合材料的氧化过程主要受步骤②,③,④中最慢者控制。当涂层 C/C 复合材料的氧化过程受控于步骤③时,说明涂层致密,氧主要通过涂层体扩散进入 C/C 基体,此时的氧化失重服从抛物线或抛物线-直线规律,涂层具有良好的抗氧化性能,可达到长时间的抗氧化效果,通常将此过程称作涂层的本征抗氧化。当涂层 C/C 的氧化受步骤②控制时,材料则表现出线性的氧化失重规律,且氧化失重速率较快,此时涂层的抗氧化寿命是有限的,不具有持久的抗氧化能力,一般此过程称作涂层的缺陷氧化。若涂层 C/C 复合材料的氧化过程完全受步骤④控制,则表明涂层的完整性极差,此时的涂层不具备抗氧化性能,常称作 C-O₂反应控制或涂层失效。

1.5 C/C 复合材料氧化防护涂层当前待解决的问题及展望

C/C 复合材料涂层防氧化技术的研究既是其氧化防护领域的热点,也是该领域的难点。当前存在有待解决的问题主要有以下几方面:①涂层之间和涂层与 C/C 基体之间的热物理化学匹配问题;②涂层的高温稳定性不好,不能对 C/C 基体进行高温长时间保护;③缺乏系统研究涂层全温段的氧化保护过程;④涂层在高温动态冲刷条件下,保护 C/C 基体的能力有待提高;⑤重点开发比硅基物质性能更好的过渡层和密封层新材料。

基于以上存在的问题,为了更好地满足涂层制备技术和应用要求,需要研究者尽力做到以下几点:①涂层体系设计应该满足各组分之间优势互补,各层之间应该具有优异的热物理化学匹配性,还要考虑梯度过渡层界面结合要好;②涂层材料应该具备优异耐高温,氧化防护性能好同时,材料之间高温下润湿性和铺展性较好,并且材料在高温下可以生成密实的缺陷填充层和氧气阻挡层;③涂层制备技术做到高效,节能,操作简单,对设备要求低等;④以充分满足对基体材料有效防护为导向的基础之上,同时满足涂层服役时的环境要求,即高温下机械性能好,耐摩擦磨损,优异的抵抗燃气冲刷性能等。

参 考 文 献

- [1] Fu Qiangang, Li Hejun, Shi Xiaohong, et al. Microstructure and anti-oxidation property of CrSi_2 -SiC coating for carbon/carbon composites[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(10): 3475-3480.
- [2] Xiong Xinbo, Zeng Xierong, Zou Chunli. Preparation of enhanced HA coating on H_2O_2 -treated carbon/carbon composite by induction heating and hydrothermal treatment methods [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 114(1): 434-438.
- [3] Xiong Xinbo, Zeng Xierong, Zou Chunli, et al. Strong bonding strength between HA and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -treated carbon/carbon composite by hydrothermal treatment and induction heating[J]. Acta Biomaterialia, 2009, 5(5): 1785-1790.

- [4] 李贺军,罗瑞盈,杨峥. C/C 复合材料在航空领域的应用研究现状[J]. 材料工程, 1997(8):8-10.
- [5] 朱良杰,廖东娟. 碳/碳复合材料在美国导弹上的应用[J]. 宇航材料工艺, 1993, 12(4):10-13.
- [6] 黄剑锋,李贺军,熊信柏,等. 碳/碳复合材料高温抗氧化涂层的研究进展[J]. 新型炭材料, 2005, 20(4):373-379.
- [7] 罗瑞盈. C/C 复合材料制备工艺及研究现状[J]. 兵器材料科学与工程, 1998, 21(1): 64-70.
- [8] Cao Liyun, Liu Jia, Huang Jianfeng, et al. A $\text{ZrSiO}_4/\text{SiC}$ oxidation protective coating for carbon/carbon composites [J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 14(206): 3270-3274.
- [9] 刘杨. C/C 复合材料抗高温氧化涂层研制及抗氧化性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2008.
- [10] 李林达,林得春. 碳/碳复合材料的特殊性与复杂性[J]. 固体火箭技术, 1991, 4:87-96.
- [11] Buckley J D, Edie D D. Carbon - Carbon Materials and Composites [M]. Elsevier: William Andrew, 1993.
- [12] Meyer R A. Overview of International Carbon - Carbon Composite Research[C]. 8th Annual Conference on Materials Technology, Structural Carbons, USA, 1992: 147-158.
- [13] Torsten W, Gordon B. Carbon - carbon Composites: A Summary of Recent Developments and Applications[J]. Materials and Design, 1997, 18(1): 11-15.
- [14] Doin C. Improvements in Composite Tactical Solid Rocket Motor Technology [J]. AIAA, 1975: 90.
- [15] 李蕴欣,张绍维. C/C 复合材料[J]. 材料科学与工程, 1996, 14(2):6-14.
- [16] 丘哲明. 固体火箭发动机材料与工艺[M]. 北京:宇航出版社, 1995.
- [17] 左劲旅,张红波,熊翔,等. 喉衬用碳/碳复合材料研究进展[J]. 炭素, 2003(2):7-10.
- [18] 周瑞发,韩雅芳,李树索,等. 高温结构材料[M]. 北京:国防工业出版社, 2006.
- [19] Zhu Jia, Huang Jianfeng, Cao Liyun, et al. Influence of impregnating time on oxidation resistance of carbon/carbon composites modified by a solvothermal process[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(1): 116-119.
- [20] Wang Yaqin, Huang Jianfeng, Cao Liyun, et al. Influence of phase compositions on microstructure and performance of yttrium silicates coatings[J]. Journal of Functional Materials, 2009, 11: 1829-1832.
- [21] 李贺军. 碳/碳复合材料[J]. 新型碳材料, 2001, 16(2):79-80.
- [22] 王博. 碳/碳复合材料 $\text{SiC}_n - \text{MoSi}_2/\text{SiC}$ 复合抗氧化涂层的制备及性能研究[D]. 西安:陕西科技大学, 2011.