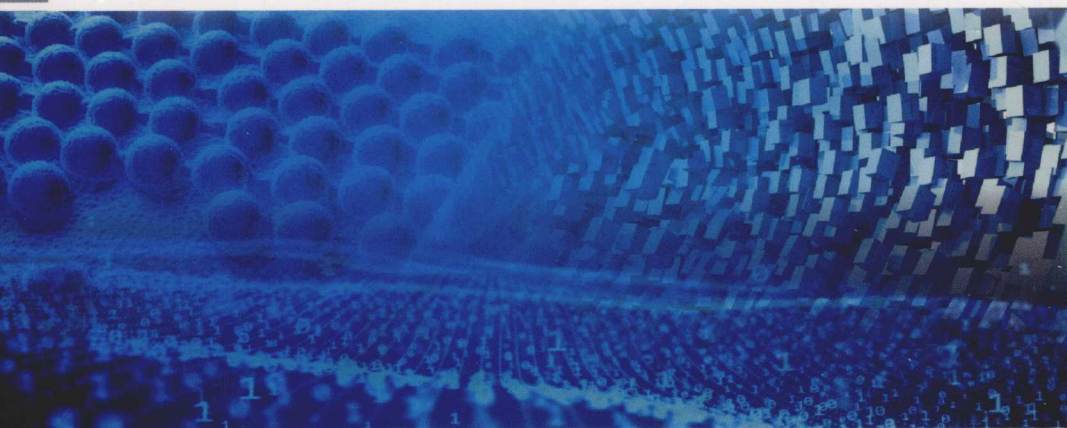


学术研究专著

· 材料科学与工程



# 碳/碳复合材料抗氧化SiC/

## 硅酸盐复合涂层研究

曹丽云 黄剑锋 何丹阳 等 © 著

TAN/TAN FUHE CAILIAO

KANGYANGHUA SiC/

GUISUANYAN FUHE

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/碳复合材料抗氧化 SiC/硅酸盐 复合涂层研究

曹丽云 黄剑锋 何丹阳 周 磊  
王雅琴 王 博 刘 森 著

西北工业大学出版社

西 安

**【内容简介】** 本书系统地介绍了碳/碳复合材料的基本概念、基本理论以及 SiC/硅酸盐复合涂层的多种制备工艺及抗氧化性能等。全书分为 7 章,首先概述了碳/碳复合材料的特点、发展概况、制备工艺和应用进展。在此基础上,针对碳/碳复合材料的高温易氧化问题,利用包埋法、水热电泳沉积法、溶剂热法等不同工艺制备 SiC/硅酸盐复合涂层来提升碳/碳复合材料的高温耐蚀性能。

本书可作为从事材料科学与工程、碳/碳复合材料、无机非金属材料等相关领域的科研工作者与技术人员的参考书,也可作为高等院校相关领域的本科生教材以及相近专业研究生的参考资料。

### 图书在版编目(CIP)数据

碳/碳复合材料抗氧化 SiC/硅酸盐复合涂层研究/曹  
丽云等著. —西安:西北工业大学出版社,2018.12  
ISBN 978-7-5612-6354-9

I. ①碳… II. ①曹… III. ①碳/碳复合材料-高温  
抗氧化涂层-研究 ②碳/碳复合材料-有机-硅酸盐涂层-  
研究 IV. ①TB333.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 275808 号

C/C FUHE CAILIAO KANGYANGHUA SiC/GUISUANYAN FUHE TUCENG YANJIU  
碳 / 碳 复 合 材 料 抗 氧 化 SiC / 硅 酸 盐 复 合 涂 层 研 究

责任编辑:何格夫 朱晓娟

策划编辑:雷 军

责任校对:胡莉巾

装帧设计:李 飞

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)88491757, 88493844

网 址:www.nwpup.com

印 刷 者:兴平市博闻印务有限公司

开 本:787 mm×1 092 mm

1/16

印 张:10

字 数:250 千字

版 次:2018 年 12 月第 1 版

2018 年 12 月第 1 次印刷

定 价:48.00 元

如有印装问题请与出版社联系调换

# 前 言

碳/碳(C/C)复合材料是目前最有发展前途的复合材料之一,具有许多优异的性能,如密度低、质量轻、摩擦因数小、热膨胀系数低和良好的抗热冲击性等,在高技术领域占有重要的地位。然而,C/C复合材料在超过 450℃的有氧环境下会被氧化,从而限制了其在氧化气氛下的广泛应用。本书介绍了多种复合涂层技术,以提高 C/C 复合材料的高温抗氧化性能。

本书以陕西科技大学黄剑锋教授团队近几年在 C/C 复合材料抗氧化 SiC/硅酸盐涂层方面的研究成果为核心内容,比较系统地阐述了相关研究结果。针对 C/C 复合材料低温易被氧化的特点,在 C/C 材料表面制备高温抗氧化涂层,为 C/C 复合材料提供高温长寿命防氧化保护,使其在高温静态空气及燃气气氛中具备有效的抗氧化和抗冲刷能力。

近几年的研究发现,在 C/C 复合材料表面制备出的 SiC 涂层可以大大提高材料的抗氧化能力,但由于在高温氧化过程中会有 CO 和 CO<sub>2</sub> 气体逸出,在 SiC-C/涂层表面形成了无法自愈的孔洞从而导致涂层失效。为进一步提高其抗氧化性能,在此基础上引入了具有良好物理化学相容性的硅酸钇以及莫来石晶须来增韧硅酸盐材料,制备了 C/C 复合材料抗氧化 SiC/硅酸盐复合涂层。

本书主要内容由曹丽云教授负责撰写,其他作者参与了部分内容的编写并做了大量图表和文字整理编辑工作。本书涉及高温抗氧化涂层制备、表征和性能分析,包括 C/C 复合材料的简介、C/C 复合材料抗氧化碳化硅涂层的制备、硅酸钇涂层的制备以及  $\beta$ -Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶须增韧陶瓷涂层的制备等。

本书曾参阅了相关文献资料,在此对其作者表示诚挚的谢意。

C/C 复合材料抗氧化研究涉及内容广泛,其发展也是日新月异,本书只总结了黄剑锋教授团队近几年在这方面的研究成果及其相关内容。

由于水平有限,书中难免有疏漏或不妥之处,恳请读者指教。

著 者

于陕西科技大学

2018 年 5 月

# 目 录

|                                                       |    |
|-------------------------------------------------------|----|
| 第 1 章 绪论 .....                                        | 1  |
| 1.1 C/C 复合材料的简介及发展 .....                              | 1  |
| 1.2 C/C 复合材料的制备及性能 .....                              | 2  |
| 1.3 C/C 复合材料的抗氧化技术 .....                              | 4  |
| 1.4 C/C 复合材料的应用 .....                                 | 8  |
| 参考文献 .....                                            | 11 |
| 第 2 章 包埋法制备 C/C 复合材料抗氧化碳化硅内涂层的研究 .....                | 15 |
| 2.1 碳化硅材料的概述 .....                                    | 15 |
| 2.2 碳化硅内涂层的制备工艺 .....                                 | 16 |
| 2.3 碳化硅内涂层的表征及性能测试 .....                              | 17 |
| 2.4 碳化硅内涂层晶相与显微结构 .....                               | 18 |
| 2.5 碳化硅内涂层抗氧化性能 .....                                 | 20 |
| 2.6 碳化硅内涂层的动力学分析 .....                                | 20 |
| 2.7 碳化硅内涂层的失效机理分析 .....                               | 22 |
| 2.8 本章小结 .....                                        | 23 |
| 参考文献 .....                                            | 24 |
| 第 3 章 水热电泳沉积法制备纳米碳化硅外涂层的研究 .....                      | 25 |
| 3.1 水热电泳沉积技术原理 .....                                  | 26 |
| 3.2 纳米碳化硅外涂层的制备工艺 .....                               | 27 |
| 3.3 纳米碳化硅外涂层的表征方法 .....                               | 32 |
| 3.4 $\text{SiC}_n/\text{SiC}$ 涂层高温抗氧化性能及失效机理的研究 ..... | 33 |
| 3.5 $\text{SiC}_n/\text{SiC}$ 涂层试样高温氧化动力学研究 .....     | 37 |
| 3.6 本章小结 .....                                        | 39 |
| 参考文献 .....                                            | 40 |

|                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>第 4 章 溶剂热法制备硅酸钇微晶的研究</b>                                         | 41  |
| 4.1 溶剂热法简介                                                          | 41  |
| 4.2 硅酸钇的性质及结构特点                                                     | 45  |
| 4.3 溶剂热法合成硅酸钇微晶的理论依据                                                | 52  |
| 4.4 最佳工艺下硅酸钇微晶的制备                                                   | 54  |
| 4.5 不同表面活性剂对硅酸钇微晶相组成及显微形貌影响的研究                                      | 63  |
| 4.6 不同溶剂对硅酸钇微晶相组成及显微形貌影响的研究                                         | 68  |
| 4.7 不同络合剂对硅酸钇微晶相组成及显微形貌影响的研究                                        | 71  |
| 4.8 本章小结                                                            | 80  |
| 参考文献                                                                | 80  |
| <b>第 5 章 水热电泳沉积法制备硅酸钇外涂层的研究</b>                                     | 85  |
| 5.1 硅酸钇外涂层的制备                                                       | 85  |
| 5.2 硅酸钇外涂层的表征方法                                                     | 87  |
| 5.3 工艺因素对硅酸钇涂层的显微结构及性能影响的研究                                         | 88  |
| 5.4 不同晶相组成对硅酸钇涂层的显微结构及性能影响的研究                                       | 96  |
| 5.5 本章小结                                                            | 105 |
| 参考文献                                                                | 106 |
| <b>第 6 章 <math>\beta</math>-<math>Y_2Si_2O_7</math> 晶须增韧陶瓷涂层的研究</b> | 108 |
| 6.1 $\beta$ - $Y_2Si_2O_7$ 晶须的制备工艺                                  | 109 |
| 6.2 $\beta$ - $Y_2Si_2O_7$ 晶须增韧 $Y_2Si_2O_5$ 层的制备及抗氧化性能研究           | 119 |
| 6.3 本章小结                                                            | 132 |
| 参考文献                                                                | 132 |
| <b>第 7 章 莫来石晶须增韧硅酸盐玻璃涂层的制备及性能研究</b>                                 | 135 |
| 7.1 莫来石晶须增韧硅酸盐玻璃涂层的制备及表征                                            | 135 |
| 7.2 熔盐法制备莫来石晶须的研究                                                   | 139 |
| 7.3 熔盐法结合热浸渍法制备莫来石晶须增韧硅酸盐玻璃<br>涂层的研究                                | 141 |
| 7.4 本章小结                                                            | 151 |
| 参考文献                                                                | 152 |

# 第 1 章

## 绪 论

### 1.1 C/C 复合材料简介及其发展

#### 1.1.1 C/C 复合材料简介

碳/碳(C/C)复合材料是由碳纤维或石墨纤维等各种碳织物增强碳或石墨化的树脂碳(或沥青)所形成的复合材料。它是一种具有特殊性能的新型工程材料,也被称为碳纤维增强碳基复合材料。它 99% 以上由碳元素组成,因此,在惰性气体中能够承受极高的温度和极大的加热速率。同时,通过对碳纤维编制工艺的控制,可以得到力学性能优异的 C/C 复合材料,并且这些性能在高温下保持不变,C/C 复合材料被认为是超热环境下的高性能热结构材料。C/C 复合材料还具有抗热应力、抗热冲击、抗裂纹传播、重量轻、抗辐射和非脆性破坏等特点,因此它已广泛应用于航天航空、国防工业以及许多民用工业领域。

然而,C/C 材料有一个致命的弱点,即在高温氧化性气氛下极易被氧化,氧化后 C/C 材料的力学性能显著降低,这大大地限制了它的应用范围,因此,防氧化成为 C/C 复合材料应用的关键。“十一五”期间,C/C 复合材料作为关键技术和重点国防预研项目已被确定为重点研究的对象,但是还需要着重解决基础研究和应用方面的一些关键性问题,为下一步实现工程应用打好良好的基础,因此,对 C/C 复合材料的防氧化问题还需进一步深入和广泛的研究。

#### 1.1.2 C/C 复合材料的发展

C/C 复合材料是高技术新材料,它是由碳纤维和碳基体组成的多相碳素体。它的问世出自于一次偶然性实验。作为复合材料家族中的新增成员,C/C 复合材料自问世以来的发展研究就备受关注;特别是近 20 年来,C/C 复合材料在增强体、基体、纤维表面处理、抗氧化涂层等方面均得到迅速发展。纵观历史,C/C 复合材料的研究发展可以大致归纳为制备工艺基础研究、烧蚀 C/C 应用开

发、热结构 C/C 开发应用和 C/C 新工艺研究应用几个阶段。

20 世纪 60 年代中期到 70 年代末期,由于各国的军备竞赛,特别是美国、苏联在冷战后大规模加强高端军备和发展高科技,尤其是在火箭、飞船、卫星和导弹技术等尖端领域,这些对材料的性能提出了更加苛刻的要求。此时,C/C 复合材料由于其优异的性能满足了这些领域对材料的要求,得到各国对其深入的研发。

由于 20 世纪 70 年代 C/C 复合材料研究开发工作的迅速发展,推动了 80 年代中期 C/C 复合材料在结构设计、制备工艺和力学性能、抗氧化性能和热性能等方面理论及方法的深入研究,进一步促进了 C/C 复合材料在航空、国防及民用领域的应用。

进入 21 世纪之后,C/C 复合材料进入一个应用不断扩大和性能不断提升的研究阶段。随着各国空间技术的不断发展,在国际市场上涌现了一大批 C/C 复合材料的生产企业,如美国的 Hitco、法国的 Messier - Bugatti 公司、德国 SGL Carbon 公司和英国 Dunlop 公司等。

## 1.2 C/C 复合材料的制备及性能

### 1.2.1 C/C 复合材料的制备

C/C 复合材料的制备主要分为两个步骤:首先是制备碳纤维预制件,其次是将预制件致密化。

预制件是指按照产品的形状尺寸和性能的要求,先将碳纤维制成所需结构形状的坯体,然后,再进行致密化处理。可以用作 C/C 复合材料预制件的材料有碳纤维织物或毡、长纤维、短切纤维。预制件的编织方法主要分为一维、二维、三维及多维编织。其成型技术也可分为好几种,分别为机织、编织、针织和非织造结构。

预制件的致密化方法主要有液相浸渍热解法和化学气相渗积法(CVI)。液相浸渍热解法又分为树脂浸渍热解法和沥青浸渍热解法,它原本是制造石墨材料的传统工艺,目前已成为制备 C/C 复合材料的主要工艺。这种方法主要是在惰性气体中使预制件在压力作用下浸渍有机原料,然后使浸入预制件的有机原料热解碳化,形成碳基体。

化学气相渗积法(CVI)是化学气相沉积法(CVD)的一种特殊形式。CVI 相比于 CVD,CVI 的优势在于可以将气相反应物分解的碳沉积在预制件内更为细小的孔隙中,可极大地减少孔隙的大小和熟料,使制备的 C/C 复合材料

更为致密，材料的力学性能也更好。

1.2.2 C/C 复合材料的性能

1. C/C 复合材料的热物理性能

C/C 复合材料的各项热物理性能参数见表 1-1。

碳纤维的密度在  $1.60\sim1.75\text{g/cm}^3$  之间，石墨纤维在  $1.75\sim1.95\text{g/cm}^3$  之间，因此，由这两者所制得的 C/C 复合材料的密度在  $1.45\sim2.05\text{g/cm}^3$  之间波动，这比其他类似的非金属耐蚀材料、碳纤维增强石英复合材料等的密度都要小。材料在高温下的尺寸稳定性取决于它的热膨胀性能和热膨胀系数 (CET)，C/C 复合材料的热膨胀系数低，因此它具有很好的高温稳定性。C/C 复合材料具有良好的导热性能，而且其导热系数随着石墨化程度的提高而增加。C/C 复合材料的比热容与碳和石墨的比热容相近，它的比热容随着测试温度和热处理温度的升高而增大。

表 1-1 C/C 复合材料的热物理性能数据

| 参 数                                                 | 数 值                                    |
|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$                 | $1.45\sim2.05$                         |
| 热膨胀系数/ $\text{K}^{-1}$                              | $0.5\times10^{-6}\sim1.5\times10^{-6}$ |
| 导热系数/ $[\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}]$ | $2\sim50$                              |
| 比热容/ $[\text{J}\cdot(\text{kg}\cdot\text{K})^{-1}]$ | $800\sim2\,000$                        |

2. C/C 复合材料的力学性能

由于碳纤维的作用，C/C 复合材料的拉伸强度和弹性模量远远高于一般的碳素材料，其力学性能主要决定于碳纤维的种类、取向和制备工艺等因素。C/C 复合材料的强度在增强纤维轴向的方向上拉伸强度和模量最高，在其他方向上的拉伸强度和模量低。表 1-2 为单向、正交增强 C/C 复合材料的性能。

表 1-2 单向、正交增强 C/C 复合材料的力学性能

| 增强方式 | 纤维体积分量/(%) | 密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ | 拉伸强度/MPa | 弯曲强度/MPa | 弯曲模量/GPa |
|------|------------|-------------------------------------|----------|----------|----------|
| 单向   | 65         | 1.7                                 | 690      | 827      | 186      |
| 正交   | 55         | 1.6                                 |          | 276      | 76       |

### 3. C/C 复合材料的其他性能

#### (1) 抗烧蚀性能。

C/C 复合材料在应用时主要暴露于高温和快速加热的环境中,由于化学氧化反应和升华等,其表面将部分被烧蚀。但是,通过这种烧蚀,可以带走 C/C 复合材料材料表层的大部分热量,同时可阻止热流传入材料内部。这样,可以保持内部构件的安全。这种烧蚀均匀而对称,能够良好地保持构件的外形,对力学性能影响很小,吸收的热量高,向周围辐射的热流大,使 C/C 复合材料具有良好的抗烧蚀性能。

#### (2) 抗热震性能。

碳纤维在碳基体内部错综复杂地排布,它有很强的增强作用并且在材料结构中的形成了孔隙网络,使得 C/C 复合材料对于热应力并不敏感,不会像一般石墨和陶瓷材料那样发生突然的灾难性断裂。C/C 复合材料的抗热震性是多晶石墨的 2~3 倍,抗热震断裂强度更高。

#### (3) 抗摩擦磨损性能。

C/C 复合材料之所以能够成功替代金属材料用作飞机和高速机车的刹车材料:一是因为它具有优良的高温强度、低密度、高导热系数和大的比热容;另外,就是它具有优良的摩擦性能和抗磨损能力。C/C 复合材料在干燥空气中的滑动摩擦因数一般在 0.3~0.6 之间,而且热解碳的层间模量低,在摩擦过程中能够形成自润滑膜,能够降低摩擦因数并提高自身抗磨损能力。

## 1.3 C/C 复合材料的防氧化技术

### 1.3.1 C/C 复合材料的改性技术

通过改性技术来提高 C/C 复合材料的抗氧化性能是有限的,到目前为止,保护温度只停留在 1 000℃左右,只能用于 C/C 复合材料在较低温度下的保护。纤维改性是在纤维表面制备各种涂层,基体改性是改变基体的组成以提高基体的抗氧化能力。

## 1. 碳纤维改性

提高纤维抗氧化性能的手段主要有两种：一是提高纤维的石墨化度，从而提高纤维的抗氧化性能；另一种方法是在纤维表面进行涂层，使纤维的抗氧化性能得到提高，但是该方法却降低了纤维本身的强度，同时影响了纤维的柔韧性，不利于纤维的编织。碳纤维表面的涂层种类及其常用的制备方法见表 1-3。S. Labruquere 等采用 CVD 技术在碳纤维上沉积 Si-B-C 膜，氧化过程中在该复合材料的表面和界面处形成一种玻璃态化合物，这种玻璃态化合物起到有效抑制界面氧化的作用。T. M. Keller 等在碳纤维表面多次涂敷有机硅硼基聚合物，很好地改善了 C/C 复合材料的抗氧化性能。Y. Suzuki 等采用臭氧对碳纤维和碳基体进行表面气相处理以加强碳纤维和碳基体的界面结合，大大提高了 C/C 复合材料的抗氧化性能。另外，Jin Z. 等的研究结果表明用臭氧处理碳纤维可以提高碳纤维的石墨化程度，改善纤维的润湿性，从而提高 C/C 复合材料的抗氧化性能。

表 1-3 碳纤维表面的涂层及其制备方法

| 涂层技术    | 涂层材料                                                                                                                                          | 涂层厚度/ $\mu\text{m}$ |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 化学气相沉积  | TiB, TiC, TiN, SiC, BN, Si, Ta, C                                                                                                             | 0.1~1.0             |
| 溅射      | SiC                                                                                                                                           | 0.05~0.5            |
| 等离子喷涂   | Al                                                                                                                                            | 2.5~4.0             |
| 电镀      | Ni, Co, Cu                                                                                                                                    | 0.2~0.6             |
| 溶胶-凝胶法  | SiO <sub>2</sub>                                                                                                                              | 0.07~0.15           |
| 液相金属转换法 | Nb <sub>2</sub> C, Ta <sub>2</sub> C, TiC-Ti <sub>4</sub> SN <sub>2</sub> C <sub>2</sub> , ZrC-Zr <sub>4</sub> SN <sub>2</sub> C <sub>2</sub> | 0.05~2.0            |

## 2. 基体改性技术

基体改性技术主要是在 C/C 复合材料成型前，向碳基体中散布抗氧化颗粒，这种抗氧化颗粒与基体碳一同沉积于纤维上，形成具有自身抗氧化能力的 C/C 复合材料。目前基体改性技术主要有以下几种方法。

### (1) 液相浸渍技术。

液相浸渍法是在 C/C 复合材料制备完成之后，将抗氧化剂前驱体引入

C/C 复合材料。T. Sogabe 等在 C/C 复合材料中浸入熔融  $B_2O_3$ , 在  $800^\circ C$  的静态氧化气氛下可以有效保护材料 24 h。W. M. Lu 等通过将臭氧处理的多晶石墨浸渍于磷酸和氢氧化铝配成的溶液中, 然后进行热处理, 在材料内的孔隙和表面上形成了耐烧蚀的  $\alpha-Al(PO_3)_3$  层, 从而提高材料在  $1250^\circ C$  下的短期抗氧化能力。易茂中等用磷酸、正硅酸乙酯和硼酸对 C/C 复合材料进行浸涂处理, 使其使用温度提高了近  $200^\circ C$ 。

## (2) 固相复合技术。

固相复合技术是指将抗氧化剂以固相颗粒的形式加入 C/C 复合材料。闫桂沈等在碳材料内部生成多元金属碳化物, 大大地提高了 C/C 复合材料的抗氧化性。McKee 等在合成 C/C 复合材料时加入了大量  $ZrB_2$ 、B、 $BC_4$  等抗氧化剂, 使复合材料在  $800^\circ C$  以下温度段应用。刘其城等在碳基体中渗入了  $B_4C$  和 SiC 两种抗氧化剂, 生成的 C/C 复合材料在  $1100^\circ C$  氧化 10h 后, 失重率小于 1%。

## (3) 化学气相渗透技术。

化学气相渗透技术是利用 CVI 技术同时在预制体中共渗基体碳和抗氧化物质, 达到提高材料抗氧化性的目的。目前的研究较多的是共渗 C 和 SiC, 生成双基元复合材料。刘文川等采用两步化学气相渗透法制备 C-SiC 双元复合材料, 使材料的氧化门槛提高到了  $600^\circ C$ 。

## (4) 改性新技术。

黄剑锋等发明的溶剂热法、微波水热法以及超声水热法是近年来对 C/C 复合材料进行改性的新方法, 其原理大致为, 使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填充基体的氧化活性点, 从而使复合材料在低温下的抗氧化性能大幅度提高。

# 1.3.2 C/C 复合材料表面防氧化涂层技术

## 1. 防氧化涂层的特性

研究表明, C/C 复合材料的高温长寿命防氧化必须依赖于表面涂层技术。特别是多层复合涂层技术, 在设计抗氧化涂层时必须考虑的影响涂层效果的因素如图 1-1 所示, 可见, 涂层材料必须具有以下几项特点: 熔点要高, 氧气渗透率要低, 稳定耐腐蚀, 并且涂层材料与碳基体要有机械和化学相容性和热膨胀系数的匹配, 且不发生化学反应和相变。

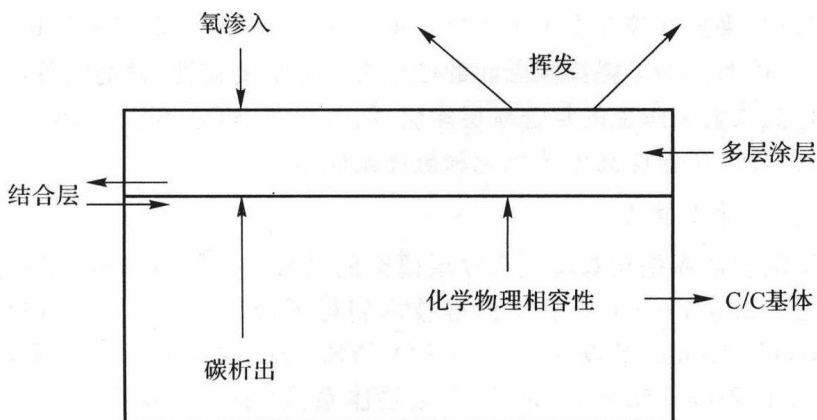


图 1-1 影响抗氧化涂层效果的因素

## 2. 抗氧化涂层体系

### (1) 单层涂层体系。

单层涂层分为单相涂层和复相多组元涂层,其中复相多组元涂层显示出更优异的性能。许多金属(如 Ir、Hf、Cr 等)有很高的熔点和很低的氧气扩散系数,因此具有较好的高温氧化防护能力。复相涂层通常是利用可以生成硅氧化物的硅化物(如  $\text{WSi}_2$ 、 $\text{MoSi}_2$  和  $\text{HfSi}_2$  等)与以上金属材料以及热膨胀系数较小的陶瓷材料混合制备涂层材料。例如,Chen Zhao-ke 等采用等温化学气相渗透的方法在 C/C 复合材料表面制备了 C-SiC-TaC 涂层,黄剑锋等利用包埋法制备了  $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -mullite 复相涂层,付前刚等制备了 SiC 晶须增韧  $\text{SiC}-\text{CrSi}_2$  涂层,Zhang Ying 等还制备了金属钨的涂层,W. L. Worrel 等制备出了 Ir-Al-Si 合金涂层和 Ir-Al 涂层。

### (2) 双层涂层体系。

双层涂层的内层一般选用硅基非氧化物作为阻挡层,目前大多采用 SiC 作为双层涂层的内涂层,而外层则选用高温玻璃、高温合金和耐火的氧化物材料。例如,黄敏等采用包埋法和料浆涂刷法开发了 Cr-Al-Si/SiC 复合涂层,曾燮榕等利用包埋法和浸渍法制备  $\text{MoSi}_2$ -SiC/玻璃复合涂层系统,Li Jun 等采用浆料涂敷法制备了 SiC/alumina-borosilicate 双层涂层,并研究了其氧化动力学,Hou Dangshe 等采用包埋法制备了 SiC/Si-W-Mo 涂层,张雨雷等在 C/SiC 梯度内涂层上制备了 Si-Mo 外涂层,Zheng Guo-Bin 等制备了 CNT-PyC-SiC/SiC 双层氧化保护涂层,O. Yamamoto 等制作了 SiC/

锆英石涂层,来忠红等开发了更为复杂的  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2/\text{Si-SiC}(\text{Mo-Si-N})$  系)双涂层体系。为了提高涂层间的结合力和涂层的韧性,付前刚等还发明了一种 SiC 晶须增韧陶瓷的复合双层涂层,制备出了  $\text{SiC}_f\text{-SiC/MoSi}_2\text{-SiC-Si}$  复合涂层,提高了涂层高温抗氧化和抗冲刷能力。

### (3) 多层涂层体系。

多层涂层体系是在双层复合涂层研究的基础上发展而来的,最外层一般为玻璃层。Zhu Yaocan 等利用渗硅技术制得了  $(\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4)/\text{C}$  功能梯度涂层,Masayuki Kondo 等设计出了  $\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{YSi}_3/\text{SiC}$  抗氧化涂层体系,郭海明等制备出了  $\text{ZrO}_3\text{-MoSi}_2/\text{SiC}/\text{TiC}$  涂层体系,Li Jun 等发明了  $\text{SiC-B}_4\text{C}/\text{SiC}/\text{SiO}_2$  三层梯度自愈复合涂层体系,成来飞等发明了  $\text{Si-W}/\text{SiC}/\text{SiC}$  涂层体系,Federico Smeacetto 等制备了双层结构硼酸盐玻璃/SiC 涂层。特别是黄剑锋等利用原位形成法制备的 SiC/硅酸钇/玻璃多层复合涂层,能在  $1600^\circ\text{C}$  下对 C/C 复合材料有效保护长达 202 h,涂层试样的氧化失重率小于 0.7%,预计该涂层可对碳基体进行长达 1 000 h 以上的保护。

## 3. 抗氧化涂层制备技术

目前,C/C 复合材料抗氧化涂层的制备方法有很多种,例如,溶胶-凝胶法、超临界流体技术、包埋法、液相反应法、凝胶注模反应烧结法、气相沉积法、涂刷法溅射法和水热法等,还有一些新的涂层制备方法,如李贺军、黄剑锋等发明的原位成型法,黄剑锋、邓飞等发明的水热电泳沉积法等。

## 1.4 C/C 复合材料的应用

C/C 复合材料虽然具有突出的性能,但是起初制备工艺复杂、成本高昂,因此,该材料起初只用于在航空航天和军事领域,但是随着工艺技术和制备成本的降低,C/C 复合材料逐渐在民用领域应用。同时,碳与人体骨骼、血液和软组织具有极好的生物相容性,C/C 复合材料亦可用作生物材料。

### 1.4.1 作为高速制动材料

C/C 复合材料最大的应用市场是飞机的制动器。表 1-4 为 C/C 复合材料制动器与钢制的制动器性能的对比表。可见,C/C 复合材料作为制动材料具有比钢制材料重量轻、寿命长、性能好等突出特点,因此,用 C/C 复合材料代替钢材料已经是制动领域的大势所趋,且除了飞机,一些高端汽车的制动器

也在开始使用碳材料。

表 1-4 C/C 制动器与钢制动器性能比较表

| 性 能                                        | C/C 制动器      | 钢制动器          |
|--------------------------------------------|--------------|---------------|
| 材料密度/(g·cm <sup>-3</sup> )                 | 1.8          | 7.8           |
| 抗拉强度/MPa                                   | 室温 70~240    | 室温 600        |
|                                            | 1 000℃ 14    | 1 000℃ 80~380 |
| 导热系数/[W·(m·K) <sup>-1</sup> ]              | 63/200       | 79            |
| 比热容/[J·(kg·K) <sup>-1</sup> ]              | 室温 0.752     | 室温 0.502      |
|                                            | 1 000℃ 0.502 | 1 000℃ 1.045  |
| 线膨胀系数/(×10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ) | 2            | 8             |
| 每次飞行磨损/mm                                  | 0.001 5      | 0.050         |
| 使用温度/℃                                     | 3 000        | 900           |

1.4.2 作为航空发动机高温结构部件

随着推重比(推重比是发动机推力与发动机重量(力)或飞机重量(力)之比,它表示发动机或飞机单位重量(力)所产生的推力)增加,涡轮前进口温度不断提高,当航空发动机的推重比高达 15~20 时,其热端工作温度高达 2 000℃,这要求材料的比强度比常温高出 5 倍。在这样苛刻的条件下,除 C/C 复合材料外,其他材料恐怕无能为力了。据报道,Hitco 公司已制成鱼鳞片;LIV 公司制造出了涡轮叶片金额涡轮盘整体部件;另外,C/C 复合材料还可用于挡火板、排气系、燃烧叶片等结构部件。

1.4.3 作为固体火箭发动机抗烧蚀材料

固体火箭喷管理论上要承受高达 3 500℃的燃气温度,且液、固体粒子冲刷喷管,高温燃气还会有化学腐蚀作用,因而工作环境极其严酷。C/C 喉衬材料自 1963 年被研制出来,已经经历了三代,目前正在进行第四代 C/C 喉衬材料的研究,其主要性能指标参见表 1-5。目前,国内航天烧蚀 C/C 复合材料主要由航天 43 所、航天 703 所、西北工业大学和中南大学研制。

表 1-5 C/C 喉衬材料的力学热学性能

| 公 司                                                          | AVCD           | GE    | SEP                       | SEP                          | SEP                   | KOMI03HT               |
|--------------------------------------------------------------|----------------|-------|---------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------|
| 类 型                                                          | 3DC/C<br>MX 一级 | 4DC/C | 2DC/C                     | 4DC/C                        | 3D<br>Novoltex<br>C/C | 4DC/C                  |
| 密度<br>/( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )                   | 1.87~1.92      | 1.92  | 1.35~1.60                 | 1.85~1.95                    | 1.75~1.80             | 1.81                   |
| 拉伸强度<br>/MPa                                                 | 50.7~76.8      | 220.9 | 35~70                     | 115                          | 50                    | $\perp$ 43.4           |
| 拉伸模量<br>/GPa                                                 |                | 79.9  | 12.5~16                   |                              |                       |                        |
| 断裂应变<br>/(%)                                                 | 0.06~0.07      | 0.35  | //30~90<br>$\perp$ 60~130 |                              |                       |                        |
| 压缩强度<br>/MPa                                                 | 89.3~107       |       | 7~12                      | //70~120<br>$\perp$ 200      |                       | //50.4<br>$\perp$ 64.3 |
| 剪切强度<br>/MPa                                                 | 8.12           | 13.1  | //30~90<br>$\perp$ 60~130 | 20~40                        | 30                    | 18.3                   |
| 导热系数<br>/[ $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ] | 82.76          |       | //1~20<br>$\perp$ 10~70   | //50~150<br>$\perp$ 50~150   |                       | //87.7<br>88.4         |
| 热膨胀系数<br>/( $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )                 | 0.157          |       | //1.5~2.5<br>$\perp$ 3~5  | //1.0~2.0<br>$\perp$ 1.0~2.0 |                       | 0.1                    |

注：“//”表示平行于  $xOy$  面；“ $\perp$ ”表示垂直于  $xOy$  面。

#### 1.4.4 作为返回式航天飞行器热结构材料

返回式航天飞行器是现在空天研究的热点,当航天飞机重返大气层时,机头处温度最高,达  $1\,463^{\circ}\text{C}$ ,机翼前缘温度也高达  $1\,000^{\circ}\text{C}$  以上,C/C 复合材料可以用在这些结构处的高温耐烧蚀材料 and 高温结构材料。例如,美国的航天飞机、国家空天飞机(NASP),日本 HOPE 航天飞机,法国 HERMES 航天飞机等的机翼边缘和机头锥均采用 C/C 复合材料。目前,我国也开展了一些探索性的研究,并且西北工业大学已于 2003 成功制备了航天飞行器用的 C/C 复合材料头锥和机翼前缘。

#### 1.4.5 在民用领用方面的应用

C/C 复合材料在制备汽车方面的应用甚广,比如,发动机系统中的推杆、连杆、油盘等;传动系统中的传动轴、变加速器等;底盘系统的底盘、弹簧片、散热器等。除此之外,其还可以用于车顶内外衬、地板和侧门等。另外,在化工领域中,C/C 复合材料主要用于耐腐蚀化工管道和容器衬里、轴承和高温密封件等。C/C 复合材料具有良好的导电能力,可采用它来制备吸尘装置的电极板、电子管的栅极等。C/C 复合材料机械强度高、电阻大,能提供很高的功率,可以代替石墨制成高温电阻加热原件。它还可以取代石棉应用于玻璃领域。此外,C/C 复合材料还可以代替钢和石墨来制造热压模具和超塑性加工模具。

#### 1.4.6 在生物医学领域的应用

C/C 复合材料是由碳材料组成的材料,不仅继承了碳的这种生物相容性,而且由于碳纤维的增强作用,材料的强度和韧性有了显著的提高。同时,它在生物体内具有很好的稳定性,被认为是一种具有很大潜力的新型生物医用材料。由 C/C 复合材料制备的骨盘、骨夹板、骨针及人工齿根等方面也已取得了很好的临床应用效果。另外,由它制备的人工心脏瓣膜、中耳修复材料也有研究报道。

## 参 考 文 献

- [1] 李贺军. 碳/碳复合材料[J]. 新型炭材料, 2001, 16(2): 79 - 80.
- [2] 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.
- [3] 马伯信. 碳/碳复合材料工艺基础[J]. 航天四院研究生教材, 2002, 13(4): 15 - 17.
- [4] 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.
- [5] 张玉龙. 先进复合材料制造技术手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003.
- [6] 车剑飞, 黄洁雯, 杨娟. 复合材料及其工程应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006.
- [7] 沈学涛, 李克智, 李贺军, 等. 烧蚀产物  $ZrO_2$  对  $ZrC$  改性 C/C 复合材料烧