

C/C 复合材料的高温抗氧化防护研究进展

杨鑫 黄启忠 苏哲安 常新

(中南大学,粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083)

文 摘 C/C 复合材料在高温有氧环境中易氧化的缺点一定程度上影响了它在航空航天领域的应用与推广,抗氧化涂层技术是提高其高温长时间抗氧化性能最直接有效的方法。本文综述了近年来国内外 C/C 复合材料高温抗氧化涂层在玻璃、贵金属、陶瓷等涂层体系方面的最新研究成果;在分析介绍 C/C 高温抗氧化涂层传统制备工艺优缺点及应用情况的基础上,进一步总结了高温抗氧化涂层制备技术最新研究进展;并对已开发的抗氧化涂层体系适用环境及应用现状进行了深入的评述。最后针对 C/C 复合材料 1 800℃ 以上的超高温抗氧化防护问题,指出了目前研究中存在的问题及未来应重点努力发展的方向。

关键词 C/C 复合材料,抗氧化涂层,氧化物陶瓷,超高温陶瓷

中图分类号:TB332

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.01.001

Review of Recent Progress on Oxidation Protection for C/C Composites at High Temperature

YANG Xin HUANG Qizhong SU Zhean CHANG Xin

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083)

Abstract The drawback of easy oxidation for carbon/carbon (C/C) composites has limited their application as structural materials in aerospace field. The oxidation protective coating is one of the most effective methods that can realize the long term oxidation protection for C/C composites at high temperatures. The recent development of oxidation protective coating materials for C/C composites, including glass, metal and ceramic coatings were reviewed. The advantages and defects of traditional preparation technologies as well as their application were analyzed and summarized. New advances in development of coating technologies were also introduced, and then, the suitable service environment and recent application of different coating systems were clarified. To meet the ultra high temperature oxidation protection for C/C composites above 1 800℃, the problem in recent study and the potential development directions in the future were proposed.

Key words Carbon/carbon composites, Anti-oxidation coating, Oxide ceramics, Ultra high temperature ceramics

0 引言

C/C 复合材料是目前新材料领域重点研究和开发的一种新型超高温结构材料,它不但具有密度小、比强度大、线胀系数低、导热导电能力高、耐腐蚀、摩

擦因数稳定等优点^[1],而且还具有一系列优异的高温性能,如耐烧蚀、抗热震、热稳定性好等特点^[2],特别是在超过 2 000℃ 的高温环境中,它仍具有良好的强度保持率,是一种理想的轻质耐高温结构材料。

收稿日期:2013-11-05

基金项目:国家自然科学基金项目(51304249),国家“973”计划项目(2011CB605801),中国博士后科学基金项目(2013T60776,2012M511752),湖南省自然科学基金项目(14JJ3023)资助

作者简介:杨鑫,1983 年出生,博士,助理研究员,主要从事耐高温碳/陶瓷基复合材料的研究与抗氧化防护。E-mail:yangxincsu@csu.edu.cn

通讯作者:黄启忠,教授,主要研究方向为碳/碳复合材料、新型碳材料、耐高温碳/陶瓷基复合材料的制备与应用。E-mail:qzhuang@csu.edu.cn

C/C 复合材料是目前在惰性气氛中高温力学性能最好的材料之一,也是极少数能在超过 3 000℃ 温度环境中使用的结构材料,所以在航空航天等诸多尖端技术领域,它占据着不可替代的位置,其独特性能和应用价值已得到普遍肯定。

作为热结构材料,C/C 复合材料一般都是在高温有氧环境中使用,但 C/C 复合材料在超过 400℃ 有氧环境中易氧化的缺点会导致其力学性能及各项物理化学性能迅速下降^[2]。因此稳定持久的抗氧化防护已成为制约 C/C 复合材料工程化应用的关键。近年来,随着航空航天技术的发展及尖端武器装备研发水平的提高,作为热结构材料的 C/C 复合材料服役条件越来越苛刻,其在极端环境下的氧化行为对武器装备性能的影响也越来越突出。因此,开发具有优异抗氧化性能的 C/C 复合材料已成为研制新一代尖端武器装备的一项决定性因素。

目前,C/C 复合材料的抗氧化方法主要有两种^[3]:即以添加改性抑制剂来提高碳纤维和基体碳抗氧化能力的内部基体改性技术和以隔离含氧气体与基体接触的外部抗氧化涂层技术。基体改进技术一定程度上能有效地实现 C/C 复合材料的低温氧化防护,但添加的改性抑制剂(如硼酸盐、磷酸盐)^[4]会对材料的性能尤其是高温力学性能产生不利的影响^[5],而且随着抗氧化时间的延长和温度的提高,硼酸盐类玻璃形成后具有较高的蒸气压及氧扩散渗透率,因此,其防护的有效性被局限在 1 000℃ 以下^[6]。与基体改性技术相比,抗氧化涂层技术能有效地隔离碳材料和外部有氧氛围的扩散接触,从而实现更长时间和更高温度段的氧化防护^[7],它是提高 C/C 复合材料抗氧化性能最为直接有效的方法,也是目前应用最广泛、发展最为成熟的抗氧化防护技术。从技术层面上来说,要实现 C/C 复合材料高温长寿命抗氧化必须依靠涂层技术的发展与突破。

本文结合国内外近年来的研究报道,对 C/C 复合材料高温抗氧化涂层领域的最新研究进展进行了综述,重点介绍了抗氧化涂层体系的进展及适用环境,并对抗氧化涂层制备工艺的最新发展及应用进行了评述。

1 C/C 复合材料抗氧化涂层体系研究概况

1.1 玻璃涂层

高性能 C/C 复合材料抗氧化技术研究初期所采用的涂层大多是玻璃涂层,其抗氧化原理主要是借助玻璃在高温下的低黏度和较好的润湿性与自愈性能来填补材料在服役过程中因失效或变形而产生的裂纹、孔洞等缺陷,从而隔离碳材料表面活性点,提高其抗氧化性能。目前,根据 C/C 复合材料使用环

境的不同,国内外学者相继开发了磷酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、硅酸盐玻璃及改性硼硅酸盐复合玻璃涂层来实现 C/C 复合材料不同温度段的氧化防护。

1.1.1 磷酸盐玻璃涂层

C/C 复合材料的基本结构是微晶石墨,微晶石墨中的碳网平面在空间上是有限的,它们终止于晶界、位错或者表面,所以碳网平面中总存在着一定数量的边缘碳原子。当碳网边缘处的碳原子不能形成 C—C 共轭键时,便形成了六角环形网格边缘缺陷。另外,在微晶石墨内的六角环形网格中还存在因局部 C—C 共轭键断裂而形成的空洞缺陷。与周边其他排列有序的碳原子相比,边缘缺陷或空洞缺陷区域的碳原子往往呈现出较高的化学活性,氧化过程中这些部位往往成为氧化优先发生的区域。因此,减少碳材料表面高活性原子的数量能够达到提高材料抗氧化性能的目的。在 C/C 复合材料发展初期,其在飞机刹车系统等航空航天领域得到了广泛的应用,为解决 C/C 复合材料在 500 ~ 1 000℃ 飞机刹车环境中的氧化防护问题,形成了以刷涂或浸渍磷酸盐类化合物为技术原型的中低温 C/C 刹车盘防氧化技术。由于磷酸盐对 C/C 基体材料具有良好的润湿性,在封填基体材料表面的孔洞等缺陷的同时,能有效减少基体材料的氧化活性点,从而降低氧化速率,提高了碳材料的抗氧化性能;此外,磷酸盐涂层作为碳刹车盘防氧化还具有原料价格低、涂刷操作工艺简便等优点,因此,在碳刹车盘防氧化领域,磷酸盐玻璃涂层得到了广泛的应用。葛毅成等^[8]采用磷酸盐、正硅酸四乙酯、蒸馏水、酒精及其他少量化学试剂,分别按一定比例配制成具有相同磷酸盐质量摩尔浓度的溶液和溶胶,将 C/C 复合材料试样预热一段时间后分别放进磷酸盐溶液和溶胶中,经干燥、热处理后制得了两种磷酸盐抗氧化涂层。结果表明:溶胶浸渍法可以有效地调节 C/C 复合材料抗氧化涂层前驱体成分,使涂层均匀、致密,具有良好的抗氧化效果,其在 650℃ × 50 h 下的氧化失重率为 6.8%。

1.1.2 硼、硅酸盐玻璃涂层

B₂O₃ 玻璃与碳材料具有良好的润湿性及热稳定性(1 575℃ 才发生反应)^[9],且在 550 ~ 1 000℃ 的温度下具有较好的黏度和流动性,因此能有效封填碳材料中存在的裂纹、孔洞等缺陷并在材料表面形成致密的氧化膜,从而提高了其抗氧化性能。由于 B₄C 在高温下可以氧化形成 B₂O₃,因此,B₂O₃ 玻璃涂层的形成还可以采用间接引入 B 或者 B₄C 的方式来实现。

SiO₂ 玻璃在高温下(< 1 800℃)具有较低的氧渗透率和蒸气压,且在 1 200 ~ 1 700℃,SiO₂ 玻璃具有

较好的流动充填性,自愈合修复后能在涂层表面形成一致密氧、碳扩散阻挡层,因此在较高温度下它对碳材料氧化防护效果显著。但 SiO₂ 玻璃作为高温涂层使用时,也存在明显的缺陷,当温度低于 1 200℃ 时, SiO₂ 玻璃的黏度太大,润湿性、流动性差,很难提供裂纹、孔洞密封性能,其氧化防护效果相当有限。为提高 SiO₂ 玻璃涂层的低温氧化防护能力,相关学者采用添加碱性氧化物(如 CaO、Li₂O)的方法改善了 SiO₂ 玻璃的黏性,使其在 800℃ 下就具有较好的黏度,此方法虽然极大地提高 SiO₂ 玻璃涂层的低温氧化防护能力,但添加的氧化物会增大 SiO₂ 玻璃的高温氧渗透率,损伤了涂层的高温防护能力^[10]。此外,在高于 1 500℃ 的高温氧化环境中, SiO₂ 与碳的稳定性开始变差,两者的反应容易导致涂层失效。因此,在设计更高温度段的 SiO₂ 玻璃涂层体系时,必须在碳基体和 SiO₂ 玻璃层间引入新的难熔碳化物隔离层^[11]。

1.1.3 改性硼硅酸盐复合玻璃涂层

近年来,随着复合涂层技术的发展,抗氧化玻璃作为自愈合修复层的重要性也被日益重视。在原有的 B₂O₃、SiO₂ 玻璃涂层基础上,还发展了新的改性硼硅酸盐复合玻璃涂层体系。西北工业大学 C/C 复合材料研究中心所开发的氧化镁+氧化铝改性硼硅酸盐复合玻璃/SiC 双层涂层在 1 300℃ 的空气氛围中氧化 150 h 后,失重率只有 1.07%^[12];用 Al₂O₃ 改性的硼硅酸盐玻璃/MoSi₂-SiC-Si 复合涂层抗氧化性能则进一步提高,在 1 600℃ 高温氧化 120 h,且经 6 次循环热震后,失重率仅为 0.31%^[13]。另外, F. Smeacetto 等^[14]报道的氧化钡+氧化铝改性硼硅酸盐复合玻璃多层涂层也具有较好的长时间氧化防护能力,复合涂层在 1 300℃ 空气氛围中,能为 C/C 基体提供长达 150 h 的氧化防护。

1.2 贵金属涂层

一些金属如 Ir、Re、Hf、Cr、W、Mo、Zr 等也有很高的熔点,特别是金属 Ir,熔点高达 2 410℃,具有极低的氧、碳渗透率,而且在 2 280℃ 时与碳基体不发生反应^[6],因而这类物质作为碳材料高温抗氧化涂层物质也受到了极大的关注。目前,贵金属抗氧化涂层体系的研究主要集中在合金涂层体系上,而近年来有关 Ir 及其合金涂层体系的研究也取得了一定的成果。Ultramet^[15]开发的 Ir/Re 功能梯度复合涂层体系,利用 Re 的塑性、零孔隙、热震不敏感、同碳的兼容性达 2 500℃ 等特性,可将涂层的长时间氧化防护能力提高到 2 200℃ 以上。但由于 Ir 易被腐蚀,与碳材料存在热胀系数匹配问题,且作为涂层使用时制备成本太高,因而其工程应用受到了较大的限制。此外,黄敏宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 1 期

等^[16]制备的 Cr-Al-Si 合金涂层也具有良好的高温抗氧化性能,该合金涂层在 1 500℃ 的静态空气环境中可为 C/C 复合材料 SiC 涂层提供长达 197 h 的氧化保护,且经 13 次循环热震后,涂层试样仅增重 0.079%。

1.3 陶瓷涂层

许多高温陶瓷因具有熔点高、热稳定性好、线胀系数低等特点而被作为抗氧化涂层物质广泛使用,因此,陶瓷涂层是目前研究得最深入的抗氧化涂层体系。从国内外涂层的相关报道来看,硅基陶瓷是目前使用最为广泛的涂层物质,除此之外,所使用的陶瓷涂层物质还包括高熔点氧化物陶瓷(HfO₂、ZrO₂、Y₂O₃、TiO₂、Ta₂O₅、Al₂O₃)、难熔金属碳化物(TaC、HfC、ZrC、TiC 等)和难熔金属硼化物陶瓷(HfB₂、ZrB₂、TaB₂、TiB₂ 等)。

1.3.1 硅基陶瓷涂层

硅基陶瓷涂层成功开发与应用主要是利用了 SiO₂ 玻璃的高温自愈合功能和低氧透特性。由于 SiO₂ 的氧扩散系数很低[在 1 200℃ 时为 10⁻¹³ g/(cm²·s), 2 200℃ 时为 10⁻¹¹ g/(cm²·s)],因此能有效地对碳基体提供氧化保护^[17]。常用的硅化物涂层材料有:SiO₂、SiC、Si₃N₄、MoSi₂、HfSi₂、CrSi₂、WSi₂、TaSi₂、NbSi₂、ZrSi₂、TiSi₂ 等。其中, SiC 作为碳材料抗氧化涂层物质受到了特别关注,此类硅基陶瓷与碳材料不仅具有良好的化学物理相容性,而且还具有相近的线胀系数,因而是理想的碳材料高温抗氧化涂层物质。成来飞等^[18]采用化学气相沉积法在 C/C 复合材料表面制备了 SiC 多层涂层,将 C/C 复合材料的抗氧化性能提升到 1 250℃。黄剑锋等^[19]应用包埋法在 C/C 复合材料表面制备了 SiC 涂层,抗氧化测试结果表明此 SiC 涂层具有较好的高温抗氧化性能,可在 1 500℃ 的空气氛围中对 C/C 复合材料有效保护约 12 h。为获得结构致密抗氧化性能更优异的抗氧化涂层,许多金属硅化物如 MoSi₂、TaSi₂、CrSi₂、TiSi₂ 等也被引入 SiC 涂层并取得了较好的抗氧化效果。侯党社等^[20]采用包埋法先制得了 SiC 涂层,然后用 Si、Ta、Mo 混合粉对 SiC 涂层进行包埋浸渗,最终在 C/C 复合材料表面制备了 SiC-TaSi₂/MoSi₂ 复合涂层,该涂层试样在 1 500℃ 氧化 326 h,且经 23 次循环热震后,失重率仅为 0.97%。张雨雷等^[21]采用 Si-Mo 刷涂反应法对制备的 SiC 涂层 C/C 试样进行改性,得到了抗氧化性能优异的 SiC/Si-Mo 复合涂层,该涂层试样在 1 500℃ 的空气氧化环境中,经 100 h 高温氧化和 40 次的热震循环后,失重率只有 2.16%。付前刚等^[22]以 Cr、Si、SiC 和石墨混合粉为包埋粉料,采用包埋法对制备的 SiC 涂层进行包埋改

性,使 SiC 涂层 C/C 试样的抗氧化性能大为提高,改性涂层试样经 34 h,1 500℃ 的静态氧化后,失重率仅为 4.15%。李贺军等^[23]采用 TiC、MoSi₂、Si 和 C 混合粉对 SiC 涂层 C/C 复合材料进行包埋浸渗,制得的 MoSi₂-TiSi₂-SiC 复合涂层可使 C/C 在 1 500℃ 的氧化环境中具有优异的高温抗氧化性能,经 99 h 氧化后,涂层试样的失重率只有 5.69%。

1.3.2 氧化物陶瓷涂层

ZrO₂、HfO₂ 等氧化物具有很高的熔点 (> 2 700℃),在超过 1 800℃ 的高温氧化环境中,与硅化物陶瓷相比,其具有更好的耐高温及抗氧化、耐烧蚀潜力,因此在超高温氧化防护领域近年来得到了极大的关注。但是与抗氧化硅基陶瓷相比,这类氧化物陶瓷在应用时与碳材料存在界面稳定性的问题,即高温下易与碳反应生成金属碳化物,因此,单一的氧化物涂层很难直接应用于 C/C 复合材料的高温长时间抗氧化防护。采用复合涂层工艺,在氧化物陶瓷与碳基体间引入抗氧化过渡内层可以很好地解决这个问题。近年来,为解决 C/C 复合材料在中高温阶段的长时间抗氧化防护问题,国内外研究人员开发了一系列的氧化物复合涂层,所应用的氧化物陶瓷主要包括 ZrO₂、HfO₂、Al₂O₃、Y₂O₃、ZrSiO₄、Y₂SiO₅、Y₂Si₂O₇、莫来石(3Al₂O₃-2SiO₂)、堇青石(2MgO-2Al₂O₃-5SiO₂)等。S. Shimada 和 T. Sato^[24]应用熔 Si 浸渗反应技术在石墨表面制备了 SiC 梯度涂层,然后采用溶胶-凝胶法得到了 HfO₂ 外涂层,其制备的 SiC/HfO₂ 复合涂层在 1 500℃ 氧化 15 h,且经 5 次循环热震后,失重只有 0.6 mg/cm²。黄剑锋等^[25]采用等离子喷涂法在 SiC 内涂层表面分别制得了 SiC/Y₄Si₃O₁₂/Y₂Si₂O₇/Y₂SiO₅ 复合涂层,该复合涂层较好地发挥了不同组分硅酸钇材料的特性,在 1 500℃ 下氧化 73 h 后材料失重低于 2%。刘佳等^[26]以硅酸锆粉体为原料,异丙醇为溶剂,通过水热电泳沉积法在 SiC 涂层 C/C 复合材料表面制备了硅酸锆外涂层,采用包埋及水热电泳沉积法制备的 SiC/ZrSiO₄ 双层涂层具有优异的高温抗氧化性能,经 1 500℃/332 h 的高温氧化后,涂层试样的失重率只有 0.48×10⁻⁴ g/cm²·h。M. Ferraris 等^[27]采用料浆刷涂工艺在 SiC_r/SiC 复合材料表面制备了均匀致密的堇青石-莫来石复合涂层,但未报道该涂层的高温抗氧化性能。

1.3.3 难熔金属碳化物陶瓷涂层

近年来,随着超高速技术的发展,C/C 复合材料作为轻质耐高温关键部件材料的应用环境越来越苛刻,新一代超高速飞行器要求耐热结构件(如头锥、翼前缘等)的工作温度能够达到 2 000~2 400℃,甚至更高^[28],持续时间更长,工作环境更加苛刻,这

就为 C/C 复合材料的超高温抗氧化、耐烧蚀能力提出了更高的要求。为提高 C/C 复合材料在超高温燃气环境中的抗冲刷、抗氧化、耐烧蚀能力,以承受更高的燃气温度或更长的工作时间,必须在 C/C 复合材料表面制备 HfC、ZrC 等难熔金属碳化物涂层以满足使用要求。

就难熔金属碳化物涂层制备技术而言,目前国内和国际上主要集中在应用化学气相沉积技术在 C/C 复合材料表面制备 HfC、ZrC、TaC 涂层,由于难熔金属碳化物涂层制备技术复杂,它一般需在高温、低真空或保护气氛下进行,对设备的气密性要求较高,沉积源气体供气系统复杂,且沉积工艺对制备涂层的化学组成和结构影响较大,因此,国际上一直在进行不断的探索和研究^[29-35]。俄罗斯采用 Hf、Ta 卤化物与碳共沉积技术,把高熔点、抗烧蚀、抗冲刷的 HfC、TaC 渗透到 C/C 喉衬材料烧蚀层中,制成了 C/C 复合材料抗烧蚀涂层型喉衬。该喉衬材料经燃气温度 3 800℃,压力 8.0 MPa、工作时间 60 s 的 SRM 地面点火实验考核,使 C/C 喉衬的烧蚀率成倍降低^[29]。德国人^[30]采用 CVD 在 C/C 复合材料表面依次沉积热解碳、HfC、SiC 三层涂层,制备了一种抗氧化、耐烧蚀 C/HfC/SiC 复合涂层,但却未报道该复合涂层的性能。另外,美国也有 HfC、TaC 高温耐烧蚀复合材料的报道^[31-33]。近期,韩国^[34-35]也开展了 CVD 制备 ZrC 涂层的工艺研究。这些工作展示了 C/C 复合材料超高温抗氧化、耐烧蚀防护技术的发展动向,由于涉及国防尖端领域的应用,相关报道甚少。

近年来,国内相关单位也开展了 CVD 制备难熔碳化物涂层技术研究,国内清华大学核能技术设计研究院率先开展了 ZrC 涂层沉积装置和工艺研究^[36],但该技术未涉及在 C/C 复合材料表面制备耐烧蚀 ZrC 涂层研究。中南大学^[37-40]、西北工业大学^[41-43]等单位相继开展了化学气相沉积法制备 TaC、ZrC、HfC 等难熔碳化物涂层技术研究,并取得了较好的成果。

1.3.4 难熔金属硼化物陶瓷涂层

常用的难熔金属硼化物涂层主要包括 HfB₂、ZrB₂、TaB₂、TiB₂ 等,与难熔金属碳化物类似,难熔金属硼化物也具有非常高的熔点(> 3 000℃),因此也能应用于 C/C 复合材料 2 000℃ 以上的超高温氧化防护。目前,已开发的难熔金属硼化物涂层制备技术主要有 CVD、热喷涂、料浆刷涂及包埋法等。A. Wang 等^[44]采用 CVD,以 ZrCl₄-BCl₃-H₂ 混合气体为先驱体,于 1 100℃、1 kPa 的沉积条件下,在石墨表面制得了不同结构的 ZrB₂ 涂层,并研究了 ZrB₂ 涂层在 1 100℃ 的抗氧化性能,结果表明涂层具有良好的抗氧化材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 1 期

化抗热震性能;同时研究指出:在高于 $1\ 100^{\circ}\text{C}$ 的氧化环境中,由于 B_2O_3 的高温挥发加快,氧化形成的 ZrO_2 保护层具有较高的孔隙率,不能有效阻挡氧对基体的扩散入侵,因此单纯的 ZrB_2 涂层在更高温度段($>1\ 100^{\circ}\text{C}$)的长时间抗氧化能力受到了一定的限制。近年来,国内外研究人员结合难熔金属硼化物陶瓷优异的高温抗烧蚀性能与硅基陶瓷良好的高温抗氧化性能,开发了一系列的超高温陶瓷涂层。M. Pavese等^[45]采用料浆刷涂工艺在 $2\text{D C}_r/\text{SiC}$ 复合材料表面制备了 HfB_2/SiC 高温抗氧化涂层,结果表明: HfB_2/SiC 涂层具有较好的高温抗氧化性能,经 $1\ 600^{\circ}\text{C}/30\ \text{min}$ 的高温氧化后,涂层试样的强度保持率达 80% ;而未涂层试样在相同的温度条件下氧化 $15\ \text{min}$ 后,材料的强度保持率只有 40% 。李贺军等^[46]采用三步包埋法在 C/C 复合材料表面制备了 $\text{SiC}-\text{Si}/\text{ZrB}_2-\text{SiC}-\text{Si}/\text{ZrB}_2-\text{MoSi}_2-\text{SiC}-\text{Si}$ 高温抗氧化复合涂层,高温抗氧化结果表明:其制备的 ZrB_2 改性硅基复合涂层在 $1\ 500^{\circ}\text{C}$ 的空气氧化环境中,能为 C/C 复合材料提高长达 $550\ \text{h}$ 的抗氧化防护,涂层试样经 $1\ 600^{\circ}\text{C}/200\ \text{h}$ 与 $1\ 680^{\circ}\text{C}/50\ \text{h}$ 高温氧化后,失重率分别为 1.56% 、 2.44% 。X. R. Ren等^[47]采用两步包埋法分别在 C/C 复合材料表面制备了抗氧化 SiC 内涂层与 $\text{TaB}_2-\text{SiC}-\text{Si}$ 外涂层,经 $1\ 500^{\circ}\text{C}, 300\ \text{h}$ 的高温氧化后,涂层试样的氧化失重率只有 $0.26\times 10^{-2}\ \text{g}^2/\text{cm}^2$ 。近期,Y. R. Niu等^[48]采用低压等离子喷涂工艺在石墨表面制备了 $\text{ZrB}_2-\text{MoSi}_2$ 抗氧化涂层,制备的涂层具有较低的孔隙率($<5\%$), MoSi_2 陶瓷相均匀地分布在 ZrB_2 基体中,研究结果显示 $\text{ZrB}_2-30\text{vol}\%\ \text{MoSi}_2$ 涂层在高温下较 $\text{ZrB}_2-30\text{vol}\%\ \text{SiC}$ 涂层具有更好的高温抗氧化性能,经 $1\ 500^{\circ}\text{C}/15\ \text{h}$ 的高温氧化后, $\text{ZrB}_2-30\text{vol}\%\ \text{MoSi}_2$ 涂层的氧化增重率均明显高于 $\text{ZrB}_2-30\text{vol}\%\ \text{SiC}$ 涂层及纯 ZrB_2 涂层。

2 抗氧化涂层制备工艺研究进展

2.1 传统抗氧化涂层制备工艺优缺点及应用

原则上讲,几乎所有薄膜和涂层制备方法都可用于 C/C 复合材料抗氧化涂层的制备。近年来,随着抗氧化涂层技术的发展,结合碳材料本身的特殊性和涂层不同应用环境下具体用途的不同,人们发展了多种涂层制备工艺。目前应用较成熟的 C/C 复合材料抗氧化涂层制备工艺主要有化学气相沉积、包埋法、料浆刷涂法、溶胶-凝胶法、热喷涂、液相反应法及化学气相反应法等。

2.1.1 化学气相沉积(CVD)

CVD法可以制备碳化物、氮化物、硅化物、硼化物、氧化物等许多陶瓷材料,且制备工艺非常成熟,因此该技术得到了人们的普遍关注。由于CVD法制备宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014年 第1期

的材料致密、纯度高,可以实现对组织、形貌、成分的设计,并且沉积速度可控,所以它逐渐成为 C/C 复合材料抗氧化涂层最重要的制备方法之一^[49]。CVD法主要优点是在相对较低的温度下,可沉积多种元素和化合物的涂层,可使基体材料避免高温处理而造成的缺陷或力学性能损伤。另外,该方法还可以较精确地控制涂层的化学组成和结构,既可得到玻璃态物质,又能获得完整和高纯的晶态物质涂层^[49]。CVD工艺虽然容易实现商业化生产,但是它存在沉积速率低,制备周期长,工艺过程复杂等缺点,而且该工艺一般需在真空或保护气氛下进行,对设备的气密性要求较高,因此涂层的制备成本较高^[50]。

2.1.2 包埋法

与其他方法相比,包埋法的优点主要在于^[51]:(1)过程简单,只需要一个单一过程就可以制备出致密的涂层;(2)涂层制备前后基体材料尺寸变化很小;(3)涂层和基体间能形成一定的梯度结构,有利于提高涂层与基体的界面结合能力。但是包埋法也存在以下缺陷,从而使其应用推广受到一定的限制:(1)包埋过程中容易发生化学反应使纤维受损,从而损伤了 C/C 复合材料的力学性能;(2)涂层的均匀性很难控制,往往由于重力等因素而使得涂层上下不均匀;(3)反应生成的涂层并不完全致密,而且在冷却过程中涂层内易产生裂纹;(4)反应温度高,容易受加热体体积、容器限制,较难满足大尺寸、形状复杂 C/C 异构件的涂层制备需求。

2.1.3 料浆刷涂法

料浆刷涂法的工艺原理是将涂层材料制成符合一定要求的粉料后与溶剂混合制成料浆,加入适当的分散剂和粘结剂,经充分搅拌后涂刷于基体材料的表面或将基体浸渍于料浆中形成涂层,在一定的温度下烘干后于高温惰性气氛下进行热处理。涂刷法的优点是简单、方便、快速、成本低,并且可以人为控制结构,每一层均可以很薄,容易实现多层、梯度涂层。缺点是涂层与基体材料的结合性较差,涂层的抗热震性差,涂层的致密性较难达到要求,难以满足高温长时间复杂环境下的氧化防护要求。在 C/C 复合材料的抗氧化涂层中,涂刷法制备涂层主要是用在要求不高、较低温度下的氧化防护,如 C/C 飞机刹车盘的低成本抗氧化防护。但刷涂法和其他方法结合使用却可以达到较好的抗氧化效果。

2.1.4 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是将金属有机/无机化合物前驱体溶于溶剂(水或有机溶剂)中形成均匀的溶液,前驱体通过水解(或醇解)和缩聚反应,反应生成物聚集几个纳米左右的粒子并组成溶胶,然后将制成的溶

胶均匀地涂覆于基底表面,由于溶剂挥发,配料发生缩聚反应而胶化,再经干燥和热处理,最终获得涂层的方法^[52]。由于溶胶-凝胶法合成的微粒较细小,分散均匀性很好,因此非常适合用于 C/C 复合材料抗氧化涂层的制备。通过改变热处理的温度、保温时间以及涂层溶液中的有机添加剂,可以改变涂层中生成物相的种类、结晶度等。这种方法具有反应温度低、设备及制备工艺简单、薄膜化学组成容易控制、可以大面积涂膜等优点。但采用溶胶-凝胶法制备的涂层也存在缺点,如所用原料大多为有机化合物,有一些对健康有害;处理过程时间较长;涂层容易开裂;涂层相对较薄等。

2.1.5 热喷涂法

热喷涂是指以火焰、电弧和等离子体作为热源,将引入其中的粒子熔融或半熔融,同时高速焰流将动能传递给粒子,使这些熔融或者半熔融粒子获得动能而沉积在基体表面以制备涂层的方法。热喷涂技术可以在基体上快速获得性能优良的耐磨、耐蚀、热障、介电和导电等功能性涂层;近年来,随着当前电子控制技术和器件的发展,它可以有效实现对涂层结构的精细控制,因此越来越受到人们的重视^[53]。目前,热喷涂技术主要包括大气等离子喷涂、超声速火焰喷涂等。超声速火焰喷涂是目前应用最为广泛的热喷涂工艺之一,它具有较高的粒子速度和较低的粒子温度,主要适用于金属陶瓷、合金和纯金属等涂层的制备。等离子喷涂是利用电弧等离子体喷枪所产生的 8 000℃ 以上的高温,将任何在熔化时不发生分解或升华的物质,通过输入装置,在高温熔融后喷涂在固体底材表面上^[54]。喷涂过程中,首先是喷涂材料被加热达到熔化或半熔化状态;然后是被气流推动加速向前喷射的飞行阶段;最后以一定的动能冲击基体表面,产生强烈碰撞展平成扁平层并瞬间凝固。最终形成的喷涂涂层是由无数变形粒子相互交错,呈波浪式堆叠在一起的层状组织结构。涂层与基体表面的结合以机械结合为主。等离子喷涂可喷涂 HfC、ZrC、TiC、SiC、B₄C、WC、Si₃N₄、TiB₂、ZrB₂、Al₂O₃、ZrO₂、Cr₂O₃、TiO₂、MgO、Ta₂O₅ 和 HfO₂ 等碳化物、氧化物和金属陶瓷类型涂层^[55]。该方法的优点是对涂层材料的要求宽松,沉积率高,操作简便,制备成本低,厚度可以控制,而且几乎可以喷涂各种高熔点、耐磨、耐热涂层。缺点是涂层气孔率较高,涂层与基体的界面结合较弱,在高温下热循环时容易剥落或开裂^[56]。

2.1.6 液相反应法

液相反应法是由西北工业大学超高温复合材料实验室成来飞等人提出的一种新方法,即利用被涂层

材料与碳基体有良好润湿铺展的特点,将两种或两种以上的涂层材料混合后涂覆在 C/C 复合材料表面,然后通过特定的烧结反应工艺使原料之间发生化学反应以制备抗氧化涂层的方法^[57]。它具有设备工艺简单、时间短、对基体强度影响小、界面结合度高等特点。液相法制备的涂层由于在制备过程中存在液相铺展,制备结束时又有液相残留,因此制备的涂层均匀连续,致密化度高。用这种方法制得的 Si-Mo 抗氧化涂层可在 1 650℃ 下工作 10 h^[58]。液相法主要缺点在于:由于液相的熔化铺展及烧结反应是在高温下进行的,因此,涂层制备过程中需耗费大量的保护性气体;另外,液相反应法并不能适用于所有陶瓷涂层的制备,只有当液相材料与碳基体或内涂层具有良好的润湿性时^[51],制备的涂层才能获得均匀致密的结构,同时才能保证涂层与基体及涂层与涂层之间具有良好的结合性。

2.1.7 化学气相反应法

化学气相反应工艺(CVR)是一种采用含硅蒸气渗入碳材料表层,通过化学反应制备 SiC 涂层的方法^[59-61]。它具有设备工艺简单、时间短、成本低、界面结合紧密等优点,是一种极具发展潜力的 SiC 涂层制备方法。在制备过程中,由于涂层主要是通过气态的含硅蒸气与碳基体高温化学反应生成,因此,采用 CVR 工艺一次性便可涂覆所有的表面,而且反应后,涂层和基体间易形成一定的梯度结构,两者之间具有很好的结合性能。通过调整反应工艺及时间,它可以有效地控制涂层厚度;并且涂层后,涂层试样与反应渗料也比较容易分离。此外,它还具有涂层效率高、可操作性强、可控性好等优点,因此,能满足大尺寸形状复杂构件的涂层制备需求。近年来,本课题组通过优化化学气相反应法制备 SiC 涂层工艺,在 C/C 复合材料及石墨表面制备了大厚度、结构均匀、结合性能良好的 SiC 涂层^[62-63]。研究表明:采用 CVR 在 C/C 复合材料表面制备 SiC 涂层后,可以显著地提高 C/C 复合材料的高温抗氧化性能^[64]及超高温短时耐烧蚀性能^[65]。与未涂层的相比,涂层后的 C/C 复合材料室温抗弯强度有所提高^[66];涂层试样在 1 500℃,经 15 次循环热震、氧化 30 min 后,失重率只有 3.07%,说明制备的 SiC 涂层具有较好的高温抗氧化性能。此外,值得强调的是涂层试样经过 15 次循环热震+30 min 氧化后,C/C 复合材料的强度保持率高达 70% 以上,说明涂层试样同时还具有良好的高温抗热震损伤性能^[67]。

总体而言,以上开发的传统抗氧化涂层制备技术都有各自的优缺点,如 CVD、热喷涂制备的涂层与基体结合力较弱,存在抗热震能力差等缺点;料浆刷涂、宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 1 期

溶胶-凝胶法虽然操作简便,但制备的涂层致密性与抗热震性能较差;包埋法、CVR 法制备的涂层虽然具有较好的结合性能与抗热震性能,但涂层很难避免制备方面引起的缺陷。因此,针对 C/C 复合材料构件的高温抗氧化防护,要达到较好的防护性能,必须针对不同涂层制备技术的优缺点,取长补短,才能有效发挥涂层的抗氧化潜力。如采用包埋法、CVR 法可解决制备涂层的结合性与抗热震问题,在此基础上,再结合料浆刷涂、溶胶-凝胶法、CVD、热喷涂等工艺制备抗氧化多层涂层,可达到较好的抗氧化性能。相关研究已证实:采用包埋法+ CVD^[68]、包埋法+热喷涂^[69]、CVR+CVD^[70]、刷涂法+CVD^[71]制备的抗氧化多层涂层都具有优异的高温抗氧化性能。相对而言,在 C/C 复合材料高温抗氧化涂层制备技术方面,CVD、包埋法、CVR 法发展较成熟,具有大规模工程化应用的潜力,所以,结合以上涂层技术,将有可能突破 C/C 复合材料高温抗氧化涂层工程化应用这一技术瓶颈。总之,要实现 C/C 复合材料高温抗氧化涂层制备技术大规模工程化应用,并获得较好抗氧化防护效果,必须综合发挥现有的涂层制备技术的优点,通过制备工艺优化,形成稳定的多层抗氧化涂层制备技术,才能最终满足 C/C 复合材料抗氧化涂层的大规模工程化应用需求。

2.2 抗氧化涂层制备工艺最新发展

近年来,随着科技的进步,表面涂层技术的研究和应用取得了迅速的发展。各种新表面涂层技术层出不穷,不断创新,在传统的涂层制备工艺基础上,许多新的涂层技术也逐渐被开发并用来制备碳材料抗氧化涂层,目前,C/C 复合材料高温抗氧化涂层制备方法呈现出多样化发展的趋势。

2.2.1 物理气相沉积(PVD)

物理气相沉积(PVD)是近年兴起的一种表面改性新技术,最初和最成功的发展是在半导体工业、航空航天等特殊领域。它是在真空条件下,沉积物由固态转变为气相,以原子或分子形式蒸发,同时利用辉光放电产生的等离子体,从而沉积或注入到基板上的方法。PVD 法的主要优点是处理温度低,沉积速度较快、无公害等。它的不足之处是沉积层与工件的结合力较小,镀层的均匀性稍差。此外,它的设备造价高,操作维护的技术要求也较高。PVD 技术主要包括真空蒸镀、离子镀、离子溅射和离子束辅助沉积(离子注入)四种类型。K. Mumtaz 等^[72]采用直流溅射和射频溅射的方法分别在 C/C 复合材料制备了 Ir 涂层。结果表明,射频溅射法制备的 Ir 涂层结构相对较好,但在 Ar 气中经过 5 h、1 700℃ 的退火处理后,与直流溅射法一样也出现了晶粒间的裂纹和涂层宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 1 期

翘起现象。另外,陈照峰等^[73]采用双层辉光等离子体表面合金化方法,在 C/C 复合材料表面也成功制得了 Ir 涂层,涂层呈亮银白色,表面光滑均匀,但局部区域存在微裂纹和针孔等缺陷。此外,Y. C. Zhu 等^[74]采用离子注入法先在 C/C 复合材料基体上注入了 B 离子,然后利用 CVD 技术在其表面沉积了 50 μm 的 SiC 涂层,使复合材料的抗氧化能力大大提高。

传统 CVD 方法的主要缺点是沉积温度通常很高,一般在 1 000 ~ 1 200℃,在涂层制备结束后的冷却降温过程中,容易因涂层和碳基体热胀系数失配而形成裂纹,从而降低并削弱基体和涂层间的结合力,使涂层的性能下降。为进一步完善 CVD 涂层工艺,目前,CVD 技术正朝着中、低温和高真空两个方向发展,并与等离子体、激光、超声波等技术相结合,形成了许多新型的 CVD 技术。

2.2.2 激光化学气相沉积(LCVD)

激光化学气相沉积(LCVD)是一种在化学气相沉积过程中利用激光束的光子能量激发和促进化学反应的薄膜沉积方法。利用激光可以实现在基体表面选择性沉积,即只在需要沉积的地方用激光光束照射,就可以获得所需的沉积图形。L. Snell 等^[75]通过激光引发化学分解法(LICD)对比研究了 Ir 涂层和 SiC 涂层的抗氧化性能,但制得的涂层抗氧化效果不太理想,仍需进一步提高。

2.2.3 金属有机化合物化学气相沉积技术(MOCVD)

金属有机化合物化学气相沉积技术(MOCVD)是一种利用低温下易分解和挥发的金属有机化合物作为物质源进行化学气相沉积的方法。与传统的 CVD 技术相比,MOCVD 的沉积温度相对较低,能沉积超薄层甚至原子层的特殊结构表面,可在不同的基底表面沉积不同的薄膜。因此,对于那些不能承受常规 CVD 高温,而要求采用中低温度的基体(如钢一类的基体)有很高的应用价值。杨文彬等^[76]以三乙酰丙酮铱为先驱体,采用金属有机物化学气相沉积法,通过变温多次沉积在石英基片和热解碳层上制备出多层 Ir 涂层。XRD 研究表明, Ir 涂层呈多晶态。试样冲击断裂后,涂层与基片以及涂层之间结合良好,无层间开裂发生。内层涂层虽然有孔隙缺陷,但经多次沉积,后继制备的涂层能很好地将其封填。

2.2.4 低压化学气相沉积(LPCVD)

低压化学气相沉积(LPCVD)的压力范围一般在 $(1 \sim 4) \times 10^4$ Pa。由于低压下分子平均自由程增加,气态反应剂与副产品的质量传输速度加快,从而使形成沉积薄膜材料的反应速度加快。同时,气体分子分布的不均匀在很短的时间内可以消除,所以能生长出

厚度均匀的薄膜^[77]。吴守军等^[78]利用这种方法在 2D C/SiC 复合材料表面成功制备出 SiC 多层涂层,制备的 SiC 涂层由八层组成,涂层整体致密且层与层之间不存在裂纹,1 300℃ 静态空气模拟氧化实验表明,经 15 h 高温氧化后,涂层试样持续增重,且增重过程明显分为两个阶段:在初始氧化阶段,涂层试样增重符合典型的抛物线氧化增重规律,而在后续的稳态氧化阶段,涂层试样的增重却呈现类似线性的增重规律,说明其所制备的多层涂层具有优异的高温抗氧化性能。

2.2.5 电泳沉积 (EPD)

电泳沉积 (EPD) 是一种特殊的涂膜成形方法,它是将具有导电性的被涂物浸渍在装满水稀释的、浓度比较低的电泳池中作为阳极(或阴极),在池中另设置与其相对应的阴极(或阳极),通过通电而在被涂物上制备涂层的方法。根据被涂物的极性和电泳涂料的种类,EPD 法主要包括阳极电泳沉积法和阴极电泳沉积法。EPD 通常采用阴极沉积,即将待涂陶瓷粉料分散于水溶液体系或非水溶液体系中,制成悬浮电泳液,然后将经处理的基体作为阴极,用铂、镍或石墨做为阳极的两电极插入盛悬浮液的电泳池中,它们与直流稳压电源相连而构成回路,采用不同的电场强度、状态(直流或脉冲)、电流密度和不同的沉积时间,可以得到致密或多孔、厚度各异的涂层,但沉积后的涂层前驱体一般需进行热处理以获得足够的强度。电泳沉积具有设备简单、成本低、周期短、涂层均匀等优点。赵文涛等^[79]采用此方法在石墨表面制备了 SiC 涂层,并通过正交实验得到了 SiC 电泳沉积的优化条件。在优化条件下沉积的样品经烧结处理后即制得 SiC 涂层。涂层在 1 900℃ 烧结温度下没有发生相变,呈颗粒状的物理堆积并存在孔隙。

2.2.6 水热电沉积法

近期,黄剑锋等在水热法和电泳沉积法的基础上发展了一种新的涂层制备工艺,即水热电沉积法,其主要原理是将作为阴极的基体浸入电沉积液中,在水热的高压和超临界状态下利用电化学反应原理,在碳材料或 SiC 内涂层表面形成致密的涂层。目前,他们采用该方法已在 C/C 复合材料基体上制备出均匀、致密的硅酸钇涂层^[80]。在此基础上,进一步使用超声波和微波等特殊能量,能加快涂层的沉积和提高涂层与基体的结合力^[81]。与此同时,黄剑锋等^[82]还将水热电沉积法和包埋法结合,在 C/C 复合材料表面制备了 SiC_n/SiC 双层涂层,该复合涂层的 SiC 内层由包埋法制得,而 SiC 纳米外层主要通过水热电沉积法制得。由于 SiC 纳米外层有效地封填了 SiC 内涂层中存在的裂纹、孔洞等缺陷,因此该复合涂层的抗氧

化性能得到极大的提高。高温抗氧化实验结果表明:采用水热电沉积法和包埋法制得的复合涂层具有优异的高温抗氧化性能,涂层试样经 1 500℃/202 h 及 1 600℃/64 h 高温氧化后,氧化失重率分别为 0.79%、1.3%。

2.2.7 其他

最近,郑晓慧等^[83]发明了一种微波反应烧结制备钡长石/硅酸钇涂层的新方法,这种方法的基本原理是将 BaO-Al₂O₃-SiO₂(BAS)微晶玻璃、Y₂O₃ 和有机溶剂按一定比例混合以制得刷涂料浆,料浆中微晶玻璃和 Y₂O₃ 的含量分别为 64.8wt%、35.2wt%,然后将制得的料浆刷涂在 3D C/SiC 复合材料表面,刷涂好的涂层试样在经 420℃ 热处理脱除有机溶剂后,再放入微波烧结炉中于 95Ar-5H₂(99.99%) 保护性气氛中进行微波烧结。在 1 450℃ 高温烧结 1 h 后,涂层物相主要由 BaAl₂Si₂O₈、Y₂SiO₅、Y_{4.67}(SiO₄)₃O、Ba₂Al₁₀O₁₇ 组成,目前用此方法制备的钡长石/硅酸钇涂层在 1 500℃ 的静态空气中氧化 90 min 后,失重率仅为 0.13%。另外,还应用此方法在 C/SiC 复合材料表面制备了钡长石-Y₂SiO₅/Y₂Si₂O₇ 双层涂层^[84],抗氧化实验结果表明:双层涂层试样在 1 400℃ 空气中氧化 150 min,且经 15 次循环热震后,涂层试样的失重率只有 1.22%。

爆炸喷涂和超声波喷涂法也被用来制备碳材料抗氧化涂层。其原理是利用爆炸或者超声振荡产生的高热流来将溶液或者粉体在高温下以很快的速度喷涂于试样表面,制备的试样表面致密,涂层与基体结合良好,目前用此方法已经制备出 Mo₂Si₂Ti 等合金涂层^[17]。但是,该工艺还有许多不完善的地方,所制备涂层的高温抗氧化性能尚需要进一步的提高。

3 抗氧化涂层体系适用环境

1 000℃ 以下的 C/C 复合材料氧化防护主要采用磷酸盐及硼酸盐玻璃涂层体系。当使用温度较低时,由于碳材料的氧化过程主要受化学动力学控制,氧化反应速率与碳材料基本结构相关,因此采用磷酸盐抑制剂减少碳材料表面高活性原子的数量能够有效地提高 C/C 复合材料的抗氧化性能。但当使用温度高于 800℃ 时,氧化过程转化为分子扩散动力学控制,氧化速率主要取决于氧气对反应区的补充及向材料内扩散渗透的速度,此时,依靠添加磷酸盐抑制剂来提高碳材料自身抗氧化能力,使“碳材料与氧气接触而不反应”的机制已不能满足要求。所以为实现碳材料的高温抗氧化特别是 900℃ 以上的抗氧化必须另辟新径^[85]。与磷酸盐玻璃抗氧化原理不同,B₂O₃ 玻璃在 550 ~ 1 000℃ 下具有较好的黏度和流动性,通过有效封填碳材料中存在的裂纹、孔洞等缺陷后,能在材料表面形成致密的氧化膜以隔离碳基体与氧气

的接触,因此显著提高了 C/C 复合材料在 $<1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 的抗氧化性能。 B_2O_3 玻璃在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 以下的氧化环境中,虽然对碳材料具有较好的防护作用,但当温度高于 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 时, B_2O_3 蒸气压开始变高,玻璃层自身挥发损耗严重。同时,在潮湿环境中, B_2O_3 还易水解生成硼酸导致涂层蜕变失效。因此, B_2O_3 玻璃的高温($1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 以上)易挥发性及对湿度的特殊敏感性极大地限制了其作为高温抗氧化涂层的可能性。

在 B_2O_3 玻璃中加入 SiO_2 ,既能提高 B_2O_3 玻璃的黏度,又可降低其挥发性,在改善 B_2O_3 吸湿性的同时,还保持了 B_2O_3 玻璃对碳材料的润湿性。因此,硼硅玻璃综合了 B_2O_3 玻璃在低温时的良好自愈合抗氧化性能与 SiO_2 玻璃在高温段的自愈合特性,所以它在 $550\sim 1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 具有良好的抗氧化性能。

温度低于 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 抗氧化玻璃涂层技术的成功开发与应用,主要是利用了硼玻璃和硅玻璃的裂纹愈合功能和硅玻璃低氧渗透特性。现有的高性能硼硅玻璃涂层主要依赖于其表面氧化而形成的 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 薄膜来实现长寿命抗氧化,但 SiO_2 在 $1\ 650\ ^\circ\text{C}$ 以上黏度降低,挥发性增强,难以胜任更高温度下的长时间服役。与此类似,一些硅酸盐氧化物陶瓷涂层,如硅酸锆、硅酸钇、莫来石、堇青石等,在高于 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 时,也存在体系组元黏度降低的问题。为提高涂层的高温稳定性,通过掺杂其他的难熔金属氧化物,可以增加 SiO_2 的黏度,进而有望提高涂层的使用温度与寿命。

近年来,中高温长寿命涂层体系的研究取得了一系列进展,许多新的复合涂层体系相继被开发,基本实现了 C/C 复合材料 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 以下的长时间氧化防护问题;但所开发的涂层体系主要还是依赖硅基涂层体系,硅基涂层虽然在 $1\ 200\sim 1\ 650\ ^\circ\text{C}$ 具有良好的氧化防护效果,但在 $1\ 800\ ^\circ\text{C}$ 以上其应用却受到了很大的限制。在高于 $1\ 700\ ^\circ\text{C}$ 时, SiC 开始由惰性氧化转为活性氧化,硅基涂层+ $\text{SiO}_2\text{+C}$ 系统中的 SiO 和 CO 的蒸气压能够远远超出环境压力,形成气泡,引起涂层破坏。此外,当温度高于 SiO_2 熔点($>1\ 730\ ^\circ\text{C}$)时, SiO_2 蒸气压开始变大,涂层自身挥发损耗加剧;而在此温度段,随着温度的升高, SiO_2 的黏度将急剧降低,氧渗透率也逐渐变大^[86],因此,在高速气流或燃气冲蚀下,涂层不仅容易剥落,而且还极易被氧化而迅速消耗。鉴于此,目前普遍认为硅基涂层在 $1\ 800\ ^\circ\text{C}$ 以上有氧环境应用时,只能对 C/C 复合材料起到有限寿命的防护作用。

4 抗氧化涂层体系应用现状及发展趋势

为解决 C/C 复合材料高温氧化的应用问题,近年来,国内相关单位积极开展抗氧化涂层的研发工宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 1 期

作,使得涂层的高温抗氧化性能得到了显著提高。在 C/C 复合材料高温抗氧化涂层研发方面,西北工业大学、中南大学及相关的一些航天科研单位都发展了较成熟的涂层制备工艺及应用体系。就抗氧化涂层的整体现状而言,C/C 复合材料低温段($\leq 1\ 000\ ^\circ\text{C}$)的抗氧化防护问题已经基本解决,目前 C/C 复合材料抗氧化的重点主要集中在中高温段($1\ 200\sim 1\ 800\ ^\circ\text{C}$),即长寿命全温域抗氧化涂层体系的开发及应用推广上;而抗氧化的难点则主要是 $1\ 800\ ^\circ\text{C}$ 以上超高温抗氧化涂层体系的建立及工程化应用。目前,相关文献报道的硅基抗氧化涂层体系的静态抗氧化性能($\leq 1\ 600\ ^\circ\text{C}$)普遍在几百小时左右($\geq 300\ \text{h}$),特别优秀的甚至达到了 $1\ 000\ \text{h}$ 。现阶段,C/C 复合材料高温抗氧化涂层防护的主要问题是静态抗氧化性能考核条件与实际服役环境存在巨大的差距,涂层的实际高温风洞考核结果往往与实验室静态抗氧化结果相差甚远。

在 C/C 复合材料抗氧化涂层制备技术方面,西北工业大学重点发展了包埋法、热喷涂、料浆浸涂及 CVD 等技术,其中,包埋法和 CVD 技术是目前发展应用较成熟的技术。虽然 CVD 涂层工艺最具工程化应用潜力,但相对而言,包埋法制备的涂层体系则具有最好的高温长时间抗氧化性能。表 1 为文献报道的西北工业大学开发的各类抗氧化涂层体系及静态抗氧化性能测试结果。从文献报道结果可以看出,采用包埋工艺制备的硅基抗氧化涂层体系普遍具有优异的高温长时间抗氧化性能,T. Feng 等人^[87]采用三步包埋法制备的 $\text{MoSi}_2\text{-CrSi}_2\text{-Si-SiC}$ 复合涂层具有最好的高温长时间抗氧化性能,在 $1\ 500\text{、}1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 的静态空气环境中可以为 C/C 复合材料分别提供长达 $1\ 000\text{、}750\ \text{h}$ 的高温氧化防护。李贺军等人^[88]采用两步包埋法制备的 $\text{MoSi}_2\text{-CrSi}_2\text{-Si-SiC}$ 复合涂层同样具有优异的高温抗氧化性能,该涂层试样经 $500\ \text{h}\text{、}1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 的静态空气氧化后,氧化失重率只有 0.8% 。在此基础上,采用三步包埋法制备的硼化物改性 $\text{Mo-Si}_2\text{-CrSi}_2\text{-Si-SiC}$ 复合涂层^[89]能在 $900\ ^\circ\text{C}$ 的静态空气环境中有效保护 C/C 复合材料约 $150\ \text{h}$;高温抗氧化测试结果表明:该复合涂层同时还具有优异的高温抗氧化性能,涂层试样经 $900\ \text{h}\text{、}1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 的静态空气氧化后,增重率为 0.03% 。而采用包埋法制备的其他抗氧化涂层体系,如 $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2\text{-SiC-Si}$ ^[46]、 $\text{ZrB}_2\text{-Si-SiC}$ ^[90]、 $\text{TaSi}_2\text{-MoSi}_2\text{-SiC}$ ^[20]、 SiC-SiC ^[91]、 $\text{TaB}_2\text{-Si-SiC}$ ^[47]、 $\text{SiC}_w\text{-MoSi}_2\text{-SiC-Si}$ ^[92] 等均具有良好的高温长时间静态抗氧化效果。与此同时,通过结合包埋法

与其他涂层工艺,还能获得抗氧化效果良好的其他硅基复合涂层体系。由文献[93-95]报道结果可知,采用包埋法与料浆刷涂工艺制备的 C-Si-MoSi₂-SiC^[93]、WSi₂-CrSi₂-Si-SiC^[94]、MoSi₂-ZrO₂-SiC^[95]复合涂层体系在 1 500℃的静态空气环境中可以为 C/C 复合材料提供长达 260~300 h 的高温氧化防护。而采用包埋法与热喷涂工艺制备的 Y₂O₃-ZrSiO₄-

SiC^[96]与 MoSi₂-Mo₅Si₃-SiC^[69]抗氧化复合涂层则具备了 210 h 甚至 400 h 的静态高温抗氧化防护性能。此外,J. Liu 等人^[97]结合 CVD 与料浆浸涂工艺制备的硅酸钇/SiC 复合涂层还能在 1 400℃的水氧化环境中(50% H₂O+50% O₂)为 C/SiC 复合材料提供 200 h 的有效防护。

表 1 西北工业大学开发的各类抗氧化涂层体系及静态抗氧化性能

Tab. 1 Different oxidation protective coating systems for C/C composites developed by Northwestern Polytechnical University and their isothermal anti-oxidation properties in static air at high temperature

抗氧化涂层体系	制备工艺	静态抗氧化温度/℃	氧化氛围	抗氧化时间/h	热震次数	氧化失重率
MoSi ₂ -CrSi ₂ -Si-SiC ^[87-88]	三步包埋法 ^[87]	1500	空气	1000	10	-0.03 mg/cm ²
		1600	空气	750	9	-0.43 mg/cm ²
B ₂ O ₃ -MoSi ₂ -CrSi ₂ -Si-B-SiC ^[89]	三步包埋法	1600	空气	500	8	0.8%
		900	空气	150	12	0.6%
		1600	空气	900	12	-0.03%
ZrB ₂ -MoSi ₂ -SiC-Si ^[46]	三步包埋法	1500	空气	550	16	1.25%
		1600	空气	200	9	1.56%
ZrB ₂ -Si-SiC ^[90]	两步包埋法	1680	空气	50	5	2.44%
		1500	空气	386	16	≈0%
TaSi ₂ -MoSi ₂ -SiC ^[20]	两步包埋法	1500	空气	326	23	0.97%
		SiC-SiC ^[91]	两步包埋法	1500	空气	310
TaB ₂ -Si-SiC ^[47]	两步包埋法	1500	空气	300	13	2.6 mg/cm ²
SiC _w -MoSi ₂ -SiC-Si ^[92]	两步包埋法	1500	空气	200	11	0.33%
C-Si-MoSi ₂ -SiC ^[93]	料浆刷涂+两步包埋法	1500	空气	300	12	1.4%
		1600	空气	103	6	4.79%
WSi ₂ -CrSi ₂ -Si-SiC ^[94]	包埋法+料浆刷涂	1500	空气	300	8	-0.1%
MoSi ₂ -ZrO ₂ -SiC ^[95]	包埋法+料浆刷涂	1500	空气	260	13	1.31%
MoSi ₂ -Mo ₅ Si ₃ -SiC ^[69]	包埋法+热喷涂	1500	空气	400	11	1.14%
Y ₂ O ₃ -ZrSiO ₄ -SiC ^[96]	包埋法+热喷涂	1550	空气	210	17	1.54%
Y ₂ O ₃ -Y ₂ Si ₂ O ₇ -Y ₂ SiO ₅ -SiC ^[97]	CVD+料浆浸涂	1400	50% H ₂ O+50% O ₂	200	7	<0.5 mg/cm ²

表 2 为西北工业大学报道的各类抗氧化涂层体系高温风洞考核结果。从 1 873 K 航空煤油燃气风洞考核结果可以看出,在不加水的高温氧化环境中,采用两步包埋工艺制备的 MoSi₂-CrSi₂-Si-SiC 复合涂层可以有效保护 C/C 复合材料约 32 h^[88],而采用三步包埋工艺可进一步将该涂层体系的有效防护时间提升至 86 h^[98]。采用料浆刷涂与两步包埋法制备的 C-Si-MoSi₂-SiC^[93]复合涂层也能在 1 873 K 的燃气风洞中为 C/C 复合材料提供长达 27 h 的动态防护。以上涂层体系虽然在 1 873 K 的燃气风洞中具备了良好的防护效果,但相关涂层体系在更高温度、更苛刻条件下的风洞考核结果却少有报道。

近年来,中南大学在 C/C 复合材料高温抗氧化防护方面也开展了相关研究,形成了较成熟的 CVD、CVR

及料浆刷涂等抗氧化涂层制备工艺。闫志巧等人^[71]采用 CVD 和刷涂反应复合工艺,在 C/C-SiC 复合材料表面制备了 SiC/Si-Mo 多层复合涂层,其制备的复合涂层具有 5 层结构,由内向外依次为 CVD SiC/Si-Mo/CVD SiC/Si-Mo/CVD SiC;该涂层试样在 1 400℃静态空气中氧化 150 h,且经 31 次的循环热震后,失重率只有 0.25%;而经 46 次的沸水急冷循环热震后(1 400℃/5 min~100℃),涂层试样仍增重,其良好的高温抗热震性能主要归因于涂层中疏松的 Si-Mo 层结构,由于疏松的 Si-Mo 层降低了涂层的弹性模量,故有利于消除热震应力和缓解涂层的热膨胀失配问题。为进一步提高 C/C 复合材料的高温长时间抗氧化性能,杨鑫等^[70]采用 CVR 及 CVD 工艺在 C/C 复合材料制备了 SiC 双层纳米结构抗氧化涂层。采用复合工艺制

备的 SiC 双层涂层整体致密且与基体结合良好,涂层内层主要由 SiC 微米晶粒、SiC 纳米晶粒及 SiC 纳米线组成,涂层外层主要由 SiC 纳米线与纳米晶粒组成。高温静态抗氧化结果表明:制备的纳米双层 SiC 涂层具有优异的高温抗氧化及抗热震性能,经 1 400℃/400 h 及 34 次 1 400℃→室温的循环热震后,涂层试样的氧化失重率只有 1.67%。由于 CVR 与 CVD 工艺都能满足大尺寸形状复杂构件的涂层制备需求,因此,CVR 及 CVD 涂层技术可以有效拓展 C/C 复合材料的应用领域,并为 C/C 高温抗氧化涂层的工程化应用打下了良好的技术基础。在抗氧化涂层制备技术方面,中南大学经过十多年的前期研究,积累了丰富的经验,并取得了较好的成果。表 3 为中南大学开发的抗氧化涂层

C/C 复合材料高温风洞考核结果。在 2010 年,中南大学采用抗氧化涂层等相关技术制备的改性 C/C 复合材料试样通过了 2 500 K 的电弧风洞考核(未加水),经过 1 200 s 的高温氧化烧蚀后,材料整体完好,厚度没有明显变化,质量稍微有增加,基本无烧蚀。随后,采用相关技术制备的抗氧化涂层改性 C/C 复合材料前缘及热端部件先后多次通过了相关单位组织的高温电弧风洞考核。近期,中南大学制备的抗氧化涂层改性 C/C 复合材料还通过了 2 800 K 的水氧电弧风洞考核,在加水高温氧化条件下,本单位制备的涂层试样通过了 600 s 的风洞考核,考核后,涂层试样整体完整,表面仅有微烧蚀迹象,相关成果为 C/C 复合材料的超高温抗氧化防护奠定了基础。

表 2 西北工业大学开发的各类抗氧化涂层体系高温风洞考核结果

Tab.2 Wind tunnel results of the reported anti-oxidation coating systems for C/C composites developed by Northwestern Polytechnical University

抗氧化涂层体系	制备工艺	考核尺寸/mm	风洞类型	考核温度/K	是否含水	考核时间/h	考核结果
MoSi ₂ -CrSi ₂ -Si-SiC	三步包埋法 ^[98]	4×6×130	航空煤油燃气	1873	否	86	断裂
	两步包埋法 ^[88]	4×6×130	航空煤油燃气	1873	否	32	断裂
C-Si-MoSi ₂ -SiC ^[93]	料浆刷涂+两步包埋法	4×6×130	航空煤油燃气	1873	否	27	断裂

表 3 中南大学开发的抗氧化涂层 C/C 复合材料高温风洞考核结果

Tab.3 Wind tunnel results of the ceramic modified C/C composites with anti-oxidation coatings developed by Central South University

考核尺寸/mm	风洞类型	考核温度/K	是否含水	考核时间/s	考核结果	烧蚀后退量/mm
100×100×5	高温电弧	2500	否	1200	试样整体完整,表面完好,厚度无明显变化,基本达到了零烧蚀	≈0
100×100×5	高温电弧+水	2800	是	600	试样整体完整,表面有微烧蚀迹象	0.02

另外,航天材料及工艺研究所、西安航天复合材料研究所,航天特种材料及工艺技术研究所等单位近年来在 C/C 复合材料超高温抗氧化防护方面也取得了巨大进展。但由于以上工作展示了 C/C 复合材料超高温抗氧化技术的发展动向,并涉及到国防尖端领域的应用问题,出于相关核心技术的保密性考虑,相关单位对此报道甚少。

经过多年努力,目前中温长寿命抗氧化涂层有了很大的突破,但 1 600℃ 以上的抗氧化涂层制备技术则不是很成熟,国内相关的研究报道很少,国际上也一直在进行不断的研究探索。所以,为实现 1 800℃ 以上的超高温长时间氧化防护,抗氧化涂层必须寻找新的涂层体系。为实现这个目标,G. Savage 提出了多层涂层体系概念^[11],其概念为:难熔氧化物/改性宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 1 期

SiO₂ 玻璃/内层难熔氧化物/难熔碳化物。这是极其复杂的涂层系统,涂层间以及涂层系统与复合材料间的物理化学相容性、匹配性必须首先得到解决,其次涂层系统中各相材料的制备技术必须能够实现。目前,此概念下的涂层系统的性能和系统的相关制备技术尚未有公开资料报道。

超高温陶瓷主要包括一些过渡族金属的难熔硼化物、碳化物和氮化物,如 ZrB₂、HfB₂、TaC、HfC、ZrC、HfN 等,它们的熔点均在 3 000℃ 以上,且具有良好的化学稳定性和极优异的耐烧蚀性能。在高温氧化环境中,它们氧化产物不但熔点高(ZrO₂, HfO₂ 熔点均高于 2 700℃),而且具有相对低的蒸气压和热导率,因此,在 C/C 复合材料表面制备超高温陶瓷涂层将有望实现其在超高温(>1 800℃)氧化环境中的氧化

防护。目前,国际上对此也进行了重点攻关,许多问题仍有待解决。超高温陶瓷抗氧化涂层技术已成为 C/C 复合材料 1 800℃ 以上超高温防护关键技术之一,在未来相当长的一段时间内,它将是 C/C 复合材料超高温氧化防护发展的重点与难点。

5 结语

通过多年的努力,国内外研究者开发了一系列的复合涂层体系,基本上解决了 C/C 复合材料 1 600℃ 以下静态空气中的氧化防护问题,但目前开发的涂层制备工艺还不能满足 C/C 复合材料构件大规模涂层的工程化应用需求。因此,在进一步提高现有硅基复合涂层体系高温长寿命抗氧化能力的同时,还必须重点发展具有大规模工程化应用潜力的抗氧化涂层制备技术。

涂层的高温抗氧化性能受材料的服役环境影响较大,由于大多数涂层体系只能在特定的服役条件下才具有较好的抗氧化功能,因此,针对 C/C 复合材料抗氧化涂层在不同服役条件下的环境特点(如富水氧化,盐腐蚀氧化、等离子体氧化、电弧氧化、应力氧化等),必须开发不同体系的抗氧化涂层以满足使用要求。此外,目前已开发的抗氧化涂层体系大都针对特定的温度环境,但是涂层构件在实际使用过程中往往会经历由室温 \leftrightarrow 高温的升降温过程,因此,材料在服役过程中的全温域抗氧化问题未能得到有效的解决,要实现 C/C 复合材料抗氧化涂层高温长寿命工程化应用,还必须重点开发具备全温域抗氧化防护功能的复合涂层体系。

随着超高速技术的发展,作为热结构部件的 C/C 复合材料服役条件越来越苛刻,新一代飞行器要求防热结构件的工作温度能够达到 2 000 ~ 2 400℃ 甚至更高,C/C 复合材料在服役过程中除了要承受瞬时升温过程外,还要经受高温、高压、高速燃气流的剧烈冲刷和化学腐蚀等复杂作用。由于现阶段 C/C 复合材料的抗氧化研究大都针对涂层材料在静态空气中的抗氧化行为,而对材料在高温、高速燃气流等极端复杂环境中的使用行为、失效机理方面的研究却明显不足。因此,C/C 抗氧化涂层要真正应用到极端服役环境中,还必须进一步完善现有的抗氧化测试条件与技术。

C/C 复合材料 1 800℃ 以上超高温抗氧化涂层技术要想取得进展,必须在以下方面加强研究:首先是新涂层体系的开发,在涂层体系的选择上,1 800℃ 以上的抗氧化涂层可以选择超高温陶瓷涂层体系;其次,在开发超高温陶瓷新涂层体系的同时,还必须开发具有工程化应用潜力的相应涂层制备技术。另外,要实现 C/C 复合材料超高温长时间的氧化防护,还

应重点开展超高温陶瓷涂层热防护结构设计基础理论与真实服役环境下的应用考核研究,从而为涂层材料的服役应用提供参考依据与理论指导。最后,还必须探寻更好的 C/C 复合材料超高温防护新方法,如建立超高温陶瓷涂层与基体改性一体化抗氧化技术等。

参考文献

- [1] Yang Xin, Su Zhean, Huang Qizhong, et al. Microstructure and mechanical properties of C/C-ZrC-SiC composites fabricated by reactive melt infiltration with Zr, Si mixed powders [J]. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2013, 29(8): 702-710
- [2] 杨鑫,邹艳红,黄启忠,等. C/C 复合材料 MoSi₂-Mo₅Si₃/SiC 涂层的制备及组织结构[J]. *无机材料学报*, 2008, 23(4): 779-783
- [3] Isola C, Appendino P, Bosco F, et al. Protective glass coating for carbon-carbon composites[J]. *Carbon*, 1998, 36(7/8): 1213-1218
- [4] Lu Weiming, Chung D D L. Oxidation protection of carbon materials by acid phosphate impregnation [J]. *Carbon*, 2002, 40(8): 1249-1254
- [5] 李贺军. 炭/炭复合材料[J]. *新型炭材料*, 2001, 16(2): 79-80
- [6] Fu Qiangang, Li Hejun, Shi Xiaohong, et al. Oxidation protective glass coating for SiC coated carbon/carbon composites for application at 1773 K[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(3): 431-434
- [7] Yang Xin, Su Zhean, Huang Qizhong, et al. Preparation and oxidation resistance of mullite/SiC coating for carbon materials at 1150℃ [J]. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2012, 22(12): 2997-3002
- [8] 葛毅成,易茂中,黄伯云. 溶液浸渍和溶胶浸渍法对 C/C 复合材料抗氧化性能的影响[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2003, 8(2): 156-161
- [9] Buckley J D, Ddie D D. Carbon-carbon material and composites[M]. New Jersey: Noyes Publications, 1993
- [10] Akihiko O, Yoshikazu M, Kazuya H, et al. Long term oxidation of a SiC fiber-bonded composite in air at 1500℃ [J]. *Journal of European Ceramic Society*, 2003, 23(16): 3125-3134
- [11] Savage G. Carbon-carbon composites [M]. London: Chapman and Hall, 1993
- [12] Fu Qiangang, Li Hejun, Shi Xiaohong, et al. Double-layer oxidation protective SiC/glass coatings for carbon/carbon composites [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200(11): 3473-3477
- [13] Fu Qiangang, Li Hejun, Li Kezhi, et al. A MoSi₂-SiC-Si/glass oxidation protective coating for carbon/carbon composites[J]. *Carbon*, 2006, 44(15): 3361-3364
- [14] Smeacetto F, Ferraris M, Salvo M. Multilayer coating 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 1 期

with self-sealing properties for carbon-carbon composites [J].

Carbon, 2003, 41(11): 2105-2111

[15] 韩立军,李铁虎,郭思明,等. 碳/碳复合材料抗氧化方法及发展趋势[J]. 航空制造技术,2003(12): 26-30

[16] Huang Min, Li Kezhi, Li Hejun, et al. A Cr-Al-Si oxidation resistant coating for carbon/carbon composites by slurry dipping[J]. Carbon, 2007, 45(5): 1124-1126

[17] 黄剑锋,李贺军,熊信柏,等. 炭/炭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

[18] Cheng Laifei, Xu Yongdong, Zhang Litong, et al. Preparation of an oxidation protection coating for C/C composites by low pressure chemical vapor deposition[J]. Carbon, 2000, 38(10): 1493-1498

[19] Huang Jianfeng, Zeng Xierong, Li Hejun, et al. Influence of the preparation temperature on the phase, microstructure and anti-oxidation property of a SiC coating for C/C composites[J]. Carbon, 2004, 42(8/9): 1517-1521

[20] 侯党社,李克智,李贺军,等. C/C 复合材料 SiC-TaSi₂/MoSi₂ 抗氧化复合涂层研究[J]. 金属学报, 2008, 44(3): 331-335

[21] Zhang Yulei, Li Hejun, Fu Qiangang, et al. A Si-Mo oxidation protective coating for C/SiC coated carbon/carbon composites[J]. Carbon, 2007, 45(5): 1130-1133

[22] Fu Qiangang, Li Hejun, Shi Xiaohong, et al. Microstructure and anti-oxidation property of CrSi₂-SiC coating for carbon/carbon composites[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(10): 3475-3480

[23] Li Hejun, Jiao Gengsheng, Li Kezhi, et al. Multilayer oxidation resistant coating for SiC coated carbon/carbon composites at high temperature[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 475(1/2): 279-284

[24] Shimada S, Sato T. Preparation and high temperature oxidation of SiC compositionally graded graphite coated with HfO₂ [J]. Carbon, 2002, 40(13): 2469-2475

[25] Huang Jianfeng, Li Hejun, Zeng Xierong, et al. Yttrium silicate oxidation protective coating for SiC coated carbon/carbon composites[J]. Ceramics International, 2006, 32(4): 417-421

[26] Liu Jia, Cao Liyun, Huang Jianfeng, et al. A ZrSiO₄/SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites [J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(14): 3270-3274

[27] Ferraris M, Salvo M, Smeacetto F. Cordierite-mullite coating for SiC_r/SiC composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(13): 2343-2347

[28] Opeka M M, Talmy I G, Zaykoski J A. Oxidation-based materials selection for 2000°C + hypersonic aerosurfaces; theoretical considerations and historical experience[J]. Journal of 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 1 期

Materials Science, 2004, 39(19): 5587-5904

[29] 张勇,周声劭,夏金童. 炭/炭复合材料高温抗氧化研究进展[J]. 炭素技术,2004, 23(4): 20-25

[30] Wunder V, Popovska N, Wegner A, et al. Multilayer coatings on CFC composites for high-temperature applications[J]. Surface & Coatings Technology, 1998, 100/101(3): 329-332

[31] Sayir A. Carbon fiber reinforced hafnium carbide composite[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(19): 5995-6003

[32] Wuchina E, Opeka M, Causey S, et al. Designing for ultrahigh-temperature applications; the mechanical and thermal properties of HfB₂, HfC_x, HfN_x and αHf_(N) [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(19): 5939-5949

[33] Won Y S, Varanasi V G, Kryliouk O, et al. Equilibrium analysis of zirconium carbide CVD growth [J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 307(2): 302-308

[34] Jong H P, Choong H J, Do J K, et al. Temperature dependency of the LPCVD growth of ZrC with the ZrCl₄-CH₄-H₂ system[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 203(3/4): 324-328

[35] Jong H P, Choong H J, Do J K, et al. Effect of H₂ dilution gas on the growth of ZrC during low pressure chemical vapor deposition in the ZrCl₄-CH₄-Ar system[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 203(1/2): 87-90

[36] 朱钧国,杜春飙,张秉忠,等. 碳化锆镀层的化学气相沉积[J]. 清华大学学报(自然科学版),2000, 40(12):59-62

[37] Li Guodong, Xiong Xiang, Huang Baiyun. Microstructure characteristic and formation mechanism of crackfree TaC coating on C/C composite[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2005, 15(6): 1206-1213

[38] Chen Zhaoke, Xiong Xiang, Huang Baiyun, et al. Phase composition and morphology of TaC coating on carbon fibers by chemical vapor infiltration[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(23): 8248-8254

[39] Sun Wei, Xiong Xiang, Huang Baiyun, et al. ZrC ablation protective coating for carbon/carbon composites [J]. Carbon, 2009, 47(14): 3368-3371

[40] Wang Yalei, Xiong Xiang, Li Guodong, et al. Microstructure and ablation behavior of hafnium carbide coating for carbon/carbon composites [J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(11/12): 2825-2832

[41] Wang Yiguang, Liu Qiaomu, Liu Jinling, et al. Deposition mechanism for chemical vapor deposition of zirconium carbide coatings [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(4): 1249-1252

[42] Wang Yongjie, Li Hejun, Fu Qiangang, et al. Ablative property of HfC-based multilayer coating for C/C composites under oxy-acetylene torch[J]. Applied Surface Science, 2011,

- [43] Wang Shaolong, Li Kezhi, Li Hejun, et al. Microstructure and ablation resistance of ZrC nanostructured coating for carbon/carbon composites [J]. *Materials Letters*, 2013, 107(15): 99-102
- [44] Wang A, Lebrun M, Male G, et al. High-temperature behaviour of LPCVD ZrB₂ coatings subjected to intense radiative flux[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1995, 73(1/2): 60-65
- [45] Pavese M, Fino P, Badini C, et al. HfB₂/SiC as a protective coating for 2D C_r/SiC composites; Effect of high temperature oxidation on mechanical properties[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202(10): 2059-2067
- [46] Li Hejun, Yao Xiyuan, Zhang Yulei, et al. Anti-oxidation properties of ZrB₂ modified silicon-based multilayer coating for carbon/carbon composites at high temperatures [J]. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2013, 23(7): 2094-2099
- [47] Ren Xuanru, Li Hejun, Fu Qiangang, et al. TaB₂ - SiC - Si multiphase oxidation protective coating for SiC-coated carbon/carbon composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33(15/16): 2953-2959
- [48] Niu Yaran, Wang Hongyan, Li Hong, et al. Dense ZrB₂-MoSi₂ composite coating fabricated by low pressure plasma spray (LPPS)[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(8): 9773-9777
- [49] Choy K L. Chemical vapour deposition of coatings [J]. *Progress in Materials Science*, 2003, 48(2): 57-170
- [50] Friedrich C, Gadow R, Speicher M. Protective multilayer coatings for carbon-carbon composites[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2002, 151-152(3): 405-411
- [61] 付前刚. SiC 晶须增韧碳化物及 SiC/玻璃高温防氧化涂层的研究[D]. 西安:西北工业大学,2007
- [52] 王芳芳. 溶胶—凝胶法钛表面涂层的改性研究 [D]. 成都:四川大学,2007
- [53] 周克崧, 刘敏, 邓春明, 等. 新型热喷涂及其复合技术的进展[J]. *中国材料进展*, 2009, 28(9/10): 1-8
- [54] 周静, 韦云隆, 张隆平, 等. 等离子喷涂耐磨涂层及热障涂层的新进展[J]. *表面技术*, 2001, 30(2): 23-25
- [55] 传秀云, 李贺军, 曾燮榕, 等. 碳材料惰性涂层方法分析[J]. *新型炭材料*, 1999, 14(3): 63-68
- [56] 刘纯波, 林锋, 蒋显亮. 热障涂层的研究现状与发展趋势[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(1): 1-13
- [57] 成来飞, 张立同. 液相法制备 C/C 复合材料防氧化涂层的液相铺展研究[J]. *航空学报*, 1996, 17(4): 508-510
- [58] 成来飞, 张立同, 韩金探. 液相法制备碳-碳 Si-Mo 防氧化涂层[J]. *高技术通讯*, 1996, 6(4): 17-20
- [59] Thomas C R. Essentials of carbon-carbon composites [J]. *The Royal Society of Chemistry*, 1993: 214-216
- [60] Kowbel W, Withers J C, Ransone P O. CVD and CVR silicon-based functionally gradient coatings on C-C composites[J]. *Carbon*, 1994, 33(4): 415-426
- [61] 刘兴昉, 黄启忠, 苏哲安, 等. 化学气相反应法制备 SiC 涂层[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(7): 906-910
- [62] Yang Xin, Huang Qizhong, Su Zhean, et al. Resistance to oxidation and ablation of SiC coating on graphite prepared by chemical vapor reaction [J]. *Corrosion Science*, 2013, 75(10): 16-27
- [63] 杨鑫, 黄启忠, 邹艳红, 等. 化学气相反应法制备不同碳基体表面 SiC 涂层组织结构分析[J]. *化学学报*, 2008, 66(24): 2742-2748
- [64] Yang Xin, Huang Qizhong, Zou Yanhong, et al. Anti-oxidation behavior of chemical vapor reaction SiC coatings on different carbon materials at high temperatures[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(5): 1044-1050
- [65] 苏哲安, 杨鑫, 黄启忠, 等. SiC 涂层对 C/C 复合材料高温氧乙炔焰烧蚀性能影响[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(11): 2838-2845
- [66] 苏哲安, 杨鑫, 黄启忠, 等. 化学气相反应法制备 SiC 涂层对 C/C 复合材料力学性能影响[J]. *无机材料学报*, 2011, 26(3): 233-238
- [67] 苏哲安, 杨鑫, 黄启忠, 等. 高温热震对具有 SiC 涂层的 C/C 复合材料压缩性能的影响[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2012, 17(1): 102-108
- [68] 王标, 李克智, 李贺军, 等. 包埋浸渗/气相沉积二步法在 C/C 复合材料表面制备 SiC 涂层[J]. *无机材料学报*, 2007, 22(4): 737-741
- [69] Wu Heng, Li Hejun, Ma Chao, et al. MoSi₂-based oxidation protective coatings for SiC-coated carbon/carbon composites prepared by supersonic plasma spraying[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30(15): 3267-3270
- [70] Yang Xin, Huang Qizhong, Su Zhean, et al. A double layer nanostructure SiC coating for anti-oxidation protection of carbon/carbon composites prepared by chemical vapor reaction and chemical vapor deposition[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(5): 5053-5062
- [71] Yan Zhiqiao, Xiong Xiang, Xiao Peng, et al. A multilayer coating of dense SiC alternated with porous Si-Mo for the oxidation protection of carbon/carbon silicon carbide composites [J]. *Carbon*, 2008, 46(1): 149-153
- [72] Mumtaz K, Echigoya J, Hirai T, et al. Iridium coatings on carbon-carbon composites produced by two different sputtering methods; a comparative study[J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 12(18): 1411-1412
- [73] 陈照峰, 王亮兵, 张颖, 等. C/C 复合材料表面双辉等离子渗铱微观结构分析[J]. *宇航材料工艺*, 2008, 38(2): 30-33
- [74] Zhu Y C, Ohtani S, Sato Y, et al. Influence of boron ion implantation on the oxidation behavior of CVD-SiC coated carbon/carbon composites[J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 12(18): 1411-1412
- [73] 陈照峰, 王亮兵, 张颖, 等. C/C 复合材料表面双辉等离子渗铱微观结构分析[J]. *宇航材料工艺*, 2008, 38(2): 30-33
- [74] Zhu Y C, Ohtani S, Sato Y, et al. Influence of boron ion implantation on the oxidation behavior of CVD-SiC coated carbon/carbon composites[J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 12(18): 1411-1412

- bon-carbon composites[J]. Carbon, 2000, 38(4): 501-507
- [75] Snell L, Nelson A, Molian Pal. A novel laser technique for oxidation-resistant coating of carbon-carbon composite[J]. Carbon, 2001, 39(7): 991-999
- [76] 杨文彬,张立同,成来飞,等. MOCVD 法制备多层 Ir 涂层的显微结构[J]. 固体火箭技术,2006, 29(1): 56-59
- [77] 杨西,杨玉华. 化学气相沉积技术的研究与应用进展[J]. 甘肃水利水电技术, 2008, 44(3): 211-213
- [78] Wu Shoujun, Cheng Laifei, Zhang Litong, et al. Oxidation behavior of 2D C/SiC with a multi-layer CVD SiC coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(14/15): 4489-4492
- [79] 赵文涛,史景利,郭全贵,等. 石墨基体电泳沉积法制备 SiC 涂层[J]. 宇航材料工艺,2008,38(4): 51-54
- [80] 黄剑锋,邓飞,吴建鹏,等. pH 值对硅酸钼涂层结构影响的研究[J]. 航空材料学报,2006,26(5): 77-80
- [81] 黄剑锋,张玉涛,李贺军,等. 国内碳/碳复合材料高温抗氧化涂层研究新进展[J]. 航空材料学报,2007,27(2): 74-78
- [82] Huang Jianfeng, Liu Miao, Wang Bo, et al. SiC_n/SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites[J]. Carbon, 2009, 47(4): 1198-1201
- [83] Zheng Xiaohui, Du Yongguo, Xiao Jiayu, et al. Cellan/yttrium silicate protective coating prepared by microwave sintering for C/SiC composites against oxidation[J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 505(1/2): 187-190
- [84] Zheng X H, Du Y G, Xiao J Y, et al. Double layer oxidation resistant coating for carbon fiber reinforced silicon carbide matrix composites[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(7): 4250-4254
- [85] 易茂中,葛毅成,黄启忠,等. C/C 复合材料抗氧化技术(I) [J]. 粉末冶金材料科学与工程,2000, 5(4): 269-273
- [86] 杨鑫,黄启忠,常新,等. 锆英砂包埋石墨法制备 ZrC-SiC 复合涂层[J]. 无机材料学报,2010, 25(1): 41-46
- [87] Feng Tao, Li Hejun, Fu Qiangang, et al. Microstructure and oxidation of multi-layer MoSi₂-CrSi₂-Si coatings for SiC coated carbon/carbon composites[J]. Corrosion Science, 2010, 52(9): 3011-3017
- [88] Li Hejun, Feng Tao, Fu Qiangang, et al. Oxidation and erosion resistance of MoSi₂-CrSi₂-Si/SiC coated C/C composites in static and aerodynamic oxidation environment[J]. Carbon, 2010, 48(5): 1636-1642
- [89] Feng Tao, Li Hejun, Yang Xi, et al. Multilayer and multi-component oxidation protective coating system for carbon/carbon composites from room temperature to 1873 K[J]. Corrosion Science, 2013, 72(7): 144-149
- [90] Yao Xiyuan, Li Hejun, Zhang Yulei, et al. A SiC-Si-ZrB₂ multiphase oxidation protective ceramic coating for SiC-coated carbon/carbon composites[J]. Ceramics International, 2012, 38(3): 2095-2100
- [91] Fu Qiangang, Li Hejun, Shi Xiaohong, et al. Silicon carbide coating to protect carbon/carbon composites against oxidation[J]. Scripta Materialia, 2005, 52(9): 923-927
- [92] Fu Qiangang, Li Hejun, Li Kezhi, et al. SiC whisker-toughened MoSi₂-SiC-Si coating to protect carbon/carbon composites against oxidation[J]. Carbon, 2006, 44(9): 1866-1869
- [93] Zhang Yulei, Li Hejun, Qiang Xinfu, et al. C/SiC/MoSi₂-Si multilayer coatings for carbon/carbon composites for protection against oxidation[J]. Corrosion Science, 2011, 53(11): 3840-3844
- [94] Feng Tao, Li Hejun, Fu Qiangang, et al. Microstructure and anti-oxidation properties of multi-composition ceramic coatings for carbon/carbon composites[J]. Ceramics International, 2011, 37(1): 79-84
- [95] Fu Qiangang, Zhang Jiaping, Zhang Zhengzhong, et al. SiC-MoSi₂/ZrO₂-MoSi₂ coating to protect C/C composites against oxidation[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2013, 23(7): 2113-2117
- [96] Sun Can, Li Hejun, Luo Huijuan, et al. Effect of Y₂O₃ on the oxidation resistant of ZrSiO₄/SiC coating prepared by supersonic plasma spraying technique for carbon/carbon composites[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 235(22): 127-133
- [97] Liu Jia, Zhang Litong, Hu Fei, et al. Polymer-derived yttrium silicate coatings on 2D C/SiC composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(2): 433-439
- [98] Feng Tao, Li Hejun, Fu Qiangang, et al. High-temperature erosion resistance and aerodynamic oxidation mechanism of multi-layer MoSi₂-CrSi₂-Si/SiC coated carbon/carbon composites in a wind tunnel at 1873 K[J]. Carbon, 2012, 50(6): 2171-2178

(编辑 李洪泉)