

# C/C 复合材料抗氧化研究进展

张中伟 王俊山 许正辉 李承新

(航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 结合国内外近年的研究报道,分别对抗氧化涂层技术以及基体改性技术进行了介绍。重点阐述抗氧化涂层的基本要求、各涂层体系及制备方法。提出了对于 C/C 复合材料高温氧化保护研究方向的一些看法,阐明了其发展趋势及前景。

**关键词** C/C 复合材料,抗氧化,涂层,基体改性

## Study Development on the Oxidation Resistance of C/C Composites

Zhang Zhongwei Wang Junshan Xu Zhenghui Li Chengxin

(National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** On the basis of the latest development in C/C composites, the oxidation-resistance coating techniques and matrix modification techniques are reviewed. The basic requirements of oxidation-resistance coating, the different oxidation-resistance coating systems and the preparing methods of coatings are emphasized in the discussion. Prospects in the field of C/C composites with oxidation-resistance coating at high temperature are pointed out.

**Key words** C/C composites, Oxidation resistance, Coating, Matrix modification

### 1 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热结构材料,密度小、比强度大、线膨胀系数低(仅为金属的 1/5 ~ 1/10)、热导率高、耐烧蚀、耐磨性能良好。特别是 C/C 复合材料在 1 000 ~ 2 300 时强度随温度升高而升高,是理想的航空航天及其它工业领域的高温材料<sup>[1~7]</sup>。

C/C 复合材料目前广泛应用于航天飞机鼻锥帽和机翼前缘的热防护系统、洲际导弹的端头帽、火箭发动机喷管、飞机刹车盘等,显示出极大的优越性<sup>[4,8]</sup>。这些应用不可避免地要在高温(在 1 650 ~ 1 700,甚至达 3 000 以上)和有氧环境下使用。但是,未经氧化处理的 C/C 复合材料在 370 有氧气氛下开始氧化,高于 500 时迅速氧化,导致该材料毁灭性破坏<sup>[9]</sup>。因此,在高温下是否具有可靠的

抗氧化保护对 C/C 复合材料来说是至关重要的<sup>[10,11]</sup>。

目前,C/C 复合材料抗氧化技术有两种<sup>[10,12]</sup>: (1)基体改性技术;(2)外部耐高温抗氧化涂层技术。本文就近几年国内外在 C/C 复合材料抗氧化领域的研究进展情况作一综述。

### 2 基体改性技术

从 C/C 复合材料内部抗氧化原理来说,基体改性可以采用两种办法:内部涂层和添加抑制剂<sup>[10,13]</sup>,其中添加氧化抑制剂是提高 C/C 复合材料整体抗氧化性能的一项重要技术。其抑制氧化反应的机理可能是隔离碳材料表面活性点,提高氧化起始温度;或形成玻璃状覆盖层防止氧气向内扩散;或与杂质形成稳定的盐,使之失去催化作用<sup>[14,15]</sup>。

在基体中加入氧化抑制剂有两种方式:(1)在

收稿日期:2003-10-24

张中伟,1979 年出生,硕士研究生,主要从事碳/碳复合材料抗氧化涂层的制备、氧化行为及抗氧化机制的研究工作

宇航材料工艺 2004 年 第 2 期

— 1 —

C/C 复合材料初步制备完成以后引入,如采用 CVI 工艺渗入 SiC、TiC;(2)在 C/C 复合材料制备过程中加入,如添加 B、W、Si、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub> 等。目前,常用的抑制剂主要有:B、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>4</sub>C 和 ZrB<sub>2</sub> 等硼及硼化物。硼氧化后生成粘度较低的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,因而在 C/C 复合材料氧化温度下,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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的连通孔隙中去,起到内部涂层作用,既可以起到吸氧剂的作用,阻断氧的继续侵入,又可减少容易发生氧化反应的敏感部位的表面积,即减少反应活性点<sup>[10,13]</sup>。一般情况下,通过在 C/C 复合材料中添加抑制剂的方法可以使氧化起始温度提高到 600 。但由于形成的硼酸盐类玻璃具有较高的蒸气压和氧扩散渗透率,且对湿气很敏感,所以该方法在高温 (> 1 000 )时不能使用。当然,硼酸盐类玻璃在高温下具有优良的润湿性和流动性,可与高温涂层结合形成复合抗氧化保护体系。因此,为实现高于 1 000 的 C/C 复合材料抗氧化保护,涂层技术是合理的选择<sup>[4,9,14]</sup>。

### 3 抗氧化涂层的基本要求及类别

#### 3.1 抗氧化涂层的基本条件

C/C 复合材料的抗氧化关键在于把易在高温下氧化的碳材料与氧化环境隔离开来,抗氧化涂层就可以满足这一最基本要求。图 1 表示在设计和开发 C/C 复合材料抗氧化涂层时应注意的诸影响因素<sup>[9,10]</sup>。从图 1 可以看出为了设计可靠的、有效的、长时间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,并且具有自愈合能力。

(2) 涂层与基体要有适当的粘附性,既不脱粘,又不会过分渗透到基体中。最好是化学结合,不形成明显的界面。

(3) 涂层系统必须能够有效阻止氧向内侵入,即具有低的氧扩散率,并完好地包覆在 C/C 复合材料周围,阻止各种氧化性物质向基体内部扩散,引起次表面基体氧化。

(4) 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过分烧蚀。

(5) 涂层必须能阻止基体碳向外扩散,以避免涂层由于碳热还原而减少甚至失效。

(6) 所有界面必须保证机械和化学相容性。在

升降温过程中,涂层之间、涂层与基体之间不能互相生成一些不需要的相,或发生伴随着巨大体积变化的相变。

(7) 涂层与 C/C 复合材料的线膨胀系数(CTE)要尽可能地接近,以避免在涂覆和使用因热循环造成的热应力而使涂层出现裂纹甚至剥落。

(8) 考虑到涂层使用的实际环境,涂层要尽可能承受一定的压力和冲击力,同时涂层要具有良好的耐腐蚀性能,主要包括耐酸性、耐碱性、耐盐性、耐潮湿性等。

在以上诸影响因素中,最关键的是第(3)和(7)点,即涂层的氧扩散渗透率和 CTE,在后面介绍中将重点讨论。

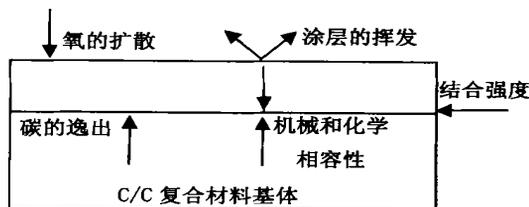


图 1 C/C 复合材料抗氧化涂层的诸影响因素

Fig. 1 Considerations in design of oxidation protection of C/C composites

#### 3.2 抗氧化涂层的类别

满足以上要求的材料并不多,目前研制的涂层主要有硅基陶瓷涂层(如 SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、MoSi<sub>2</sub> 等)、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系等。仅靠单一材料很难实现,必须选用多层体系,使各涂层达到相互协调、相互补充,共同抗氧化。一般来说,一个完整的高温涂层体系应含有下面三层功能涂层<sup>[4,7,9,16~19]</sup>。

##### (1) 氧阻挡层

高温抗氧化涂层的关键问题是阻止高温原子氧的扩散侵入。扩散侵入的原子氧会在高温下与基体发生反应,削弱涂层与基体的结合,影响涂层的使用寿命。

根据使用要求,抗氧化涂层有效工作时间一般在 100 h 以上,C/C 复合材料允许最大氧化失重为 1%,允许最大氧化速率为 0.01%/h。根据这个标准,计算出阻挡层材料的最大氧扩散率约为  $3 \times 10^{-10} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ <sup>[2,13]</sup>。图 2 为陶瓷耐火氧化物材料的氧扩散率示意图<sup>[2,11]</sup>。

由图 2 可知,在 1 000 以上高温下,只有 SiO<sub>2</sub>、

宇航材料工艺 2004 年 第 2 期

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 才能满足要求,尤其是 SiO<sub>2</sub> 的氧扩散率比其它耐高温氧化物都低;而 ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ThO<sub>2</sub> 具有很高的氧扩散率(1 300 ~ 1 400 时氧扩散率为 10<sup>-9</sup> g/cm·s),在高温下不能形成有效的氧阻挡层。

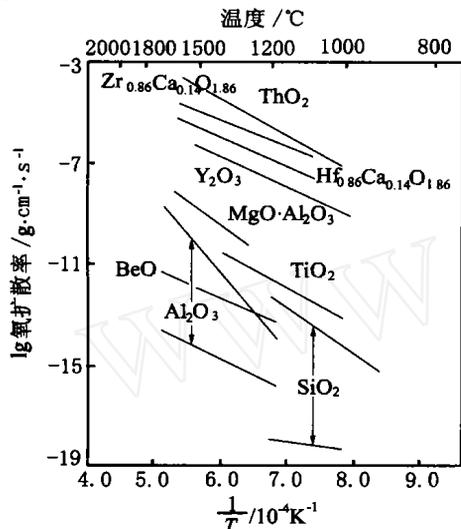


图2 高温下陶瓷耐火氧化物材料的氧扩散率  
Fig. 2 Oxygen diffusivities of silica glass and polycrystalline oxides at high temperature

另外,氧化物(如 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等)不宜直接涂覆在 C/C 复合材料基体上作为抗氧化涂层,这是因为:一方面由于与基体 CTE 不匹配,在热循环时会引起涂层产生裂纹甚至剥落;另一方面考虑化学相容性问题,高温下碳易与氧化物发生还原反应,而使涂层失效。此时,采用硅基陶瓷材料(SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 等)、铝基陶瓷材料如 AlN 等作中间过渡层来克服以上缺点。金属钎具有高熔点、低氧扩散率和化学稳定性好等优点,但由于其 CTE 太大,价格昂贵且在 2 000 流动空气下易烧蚀(大约为 0.13 mm/h)<sup>[10]</sup>,所以金属钎作氧阻挡层受到限制。综上所述, SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是高温下氧阻挡层的最佳候选材料。

## (2) 过渡层

如何克服涂层与 C/C 复合材料基体 CTE 不匹配以及如何提高界面结合强度是制备抗氧化涂层要解决的主要问题。如果 CTE 相差太大,涂层中因热应力产生的裂纹会扩展到基体中而引起基体强度下降,削弱涂层与基体的界面结合,同时为氧向内扩散提供通道,使抗氧化温度范围缩小。图 3 为一些耐火陶瓷材料的膨胀量示意图<sup>[2,9,10]</sup>。

宇航材料工艺 2004 年 第 2 期

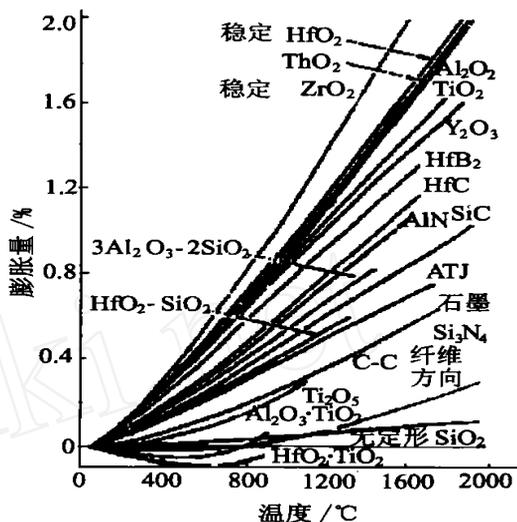


图3 几种耐火陶瓷的膨胀量  
Fig. 3 Comparison of expansion ratio of some refractory materials

从图 3 中可以看出,与其它耐火氧化物相比,硅基陶瓷与 C/C 复合材料基体有着相对较好的机械相容性。另外,在高温空气中,硅基陶瓷均能氧化生成可有效阻止原子氧扩散侵入的 SiO<sub>2</sub> 玻璃,这样在高温下 SiO<sub>2</sub> 可以封填由于 CTE 不匹配而产生的裂纹,进一步提高抗氧化性能。由于氧化物陶瓷在高温下与基体碳发生热还原反应,所以过渡层材料多为碳化物、氮化物、硼化物等。这些材料在高温下的氧化速率就决定涂层的使用寿命<sup>[11]</sup>。文献[9, 10]报道,硅基陶瓷氧化速率要比铝基、锆基、钨基陶瓷材料慢得多。

最后还应注意,为避免涂层在高温高速气流中过度烧蚀,其挥发性要小;这对实现高于 1 800 抗氧化保护中显得尤为重要。文献[2,9,10]指出:耐火碳化物如 ZrC、HfC,氧化物例如 ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在高于 2 000 时仍具有较高的热稳定性(这是硅基陶瓷材料无法比拟的),而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能用于较低温度(1 800 ~ 2 000)。以上材料的一些特性列于表 1。总的来说,从阻挡氧扩散渗透、与 C/C 复合材料基体 CTE 匹配、抗烧蚀能力这几方面综合考虑,硅基陶瓷(SiC 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)是最理想的抗氧化涂层材料。但仍要注意两点:(1)硅基陶瓷涂层使用温度一般在 1 700 ~ 1 800,高于 1 800 时由于气体反应产物蒸气压力升高而把 SiO<sub>2</sub> 密封防护膜破坏,外层涂层在高速气流条件下很快被侵蚀,导致整个涂层系统失效<sup>[9,10,20,21]</sup>;(2)这类涂层在含有熔融盐(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、水蒸气或氢气的环境中稳定性会下降<sup>[3,4]</sup>。熔融盐在高温下可以溶解  $\text{SiO}_2$  层;水蒸气与  $\text{SiO}_2$  反应生成气体产物  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ;  $\text{H}_2$  还原  $\text{SiO}_2$  生成  $\text{SiO}$  气体。为限制上述不利反应发生,根据文献<sup>[22]</sup>报道,用等离子喷涂的莫来石 ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) 作

为外层材料,与  $\text{SiC}$  组成的涂层体系可以大大提高抗氧化能力。由于涂层中不可避免存在有裂纹等缺陷,从而为氧气向内扩散侵入提供通道,引起  $\text{C}/\text{C}$  复合材料氧化损耗。为有效封填裂纹,实现高温长时间抗氧化还需要玻璃封填层。

表 1 几种耐火材料的物理性能

Tab. 1 Physical properties of several refractory materials

耐火材料	熔点/	CTE/ $10^{-6}\text{K}^{-1}$	蒸气压	氧扩散率	使用温度/
Si 系	1 900 ~ 2 100	稍大	很高	低	< 1 800
$\text{SiO}_2$	1 728	小	高	极低	1 650 ~ 1 800
Hf、Th、Zr、Y 的氧化物	> 2 500	很大	低	很高	约 2 000
Hf、Th、Zr 的碳化物	> 2 500	大	很低	高	约 2 000
金属铌	2440	很大	-	低 (< 2 100 )	< 2 280

### (3) 封填层

封填层,即以高温玻璃涂层为外层。应满足如下条件<sup>[12,17]</sup>:(1)完全致密,封填层只有完全致密、均匀、孔隙率低才能减少氧化活性中心,使涂层更有效防氧化;(2)一定的流动性和润湿性,这样利用其良好的高温自愈合性来弥补涂层与基体之间 CTE 不匹配,降低涂层的裂纹生成温度,增加有效抗氧化温度范围(见图 4);(3)高温下低的挥发速度,尤其在 1 800 以上,低的挥发速度有利于提高涂层的使用寿命。有必要指出,使用封填层若能把裂纹生成温度降低到 900 以下是很有必要的。因为通过基体改性能达到的抗氧化温度是 800 ~ 900 ,这样基体改性加复合涂层方法就可以实现  $\text{C}/\text{C}$  复合材料从氧化起始温度到极限使用温度的全温度范围内的抗氧化<sup>[12,23]</sup>。

层表面,起到封填剂作用,在 1 000 以下是较为理想的裂纹封填剂<sup>[9,10]</sup>;但  $\text{B}_2\text{O}_3$  在高于 1 000 时具有较高的蒸气压,挥发速度快,且对湿度有较高的敏感性,所以限制其作为高温外层涂层材料的可能性。硅化物氧化后生成薄的无定形  $\text{SiO}_2$ ,在高温下  $\text{SiO}_2$  不但与  $\text{SiC}$  相容性好、氧扩散率极低,而且具有较低粘度,可以封填裂纹;但是在低于 1 150 时, $\text{SiO}_2$  粘度太大,润湿性差,不能有效封填裂纹。因此有人提出  $\text{B}_4\text{C} - \text{SiC}$  玻璃涂层<sup>[24,25]</sup>,氧化后生成  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ ,形成复合陶瓷,发挥两种封填成分的各自优点。文献<sup>[17]</sup>报道,以  $\text{Si} - (\text{W}, \text{Ta}) - (\text{Zr}, \text{Cr})$  高温体系作为封填层,其裂纹产生温度为 900 ,即使升温至 1 700 也能保持良好的热稳定性,因此这种硅 - 金属高温玻璃体系作复合涂层的封填层可谓称职。

## 4 抗氧化涂层体系

### 4.1 单层涂层体系

硅基陶瓷在 1 650 以下具有化学稳定性、相对较低的蒸气压和氧扩散率、CTE 较低,是比较理想的抗氧化涂层材料,因此是目前研究最深入、发展最成熟的单层抗氧化涂层体系<sup>[6,12]</sup>。

通常采用 CVD 法制备  $\text{SiC}$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  涂层,但由于此法制备工艺复杂且周期长,近年来发展了一些替代工艺。Wu Tsung-Ming 研究的扩散烧结工艺,利用液态硅与表层碳在 1 600 下的扩散反应制备  $\text{SiC}$  涂层<sup>[26]</sup>。Chen-Chi M. Ma 等人采用无压反应烧结工艺,将适量硅粉和环氧树脂混合并涂覆在  $\text{C}/\text{C}$  复合材料表面得到预制层,在 1 800 下烧结制备  $\text{SiC}$  涂层<sup>[27]</sup>。另外,西北工业大学成来飞利用液态法制备

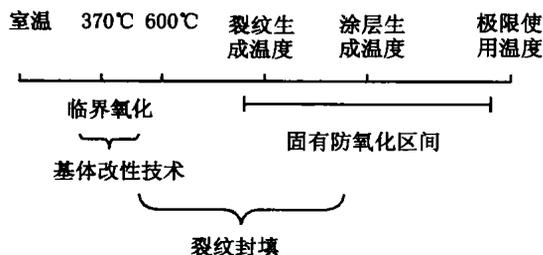


图 4 抗氧化涂层的一般氧化特征<sup>[2]</sup>

Fig. 4 General oxidation behavior of oxidation resistance coating

目前,封填层材料一般选择硼化物或硅化物。硼化物 ( $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{BN}$  等) 氧化生成玻璃态  $\text{B}_2\text{O}_3$  覆盖在涂

Si - W、Si - Mo 涂层,在 1 500 以下具有长时间抗氧化能力<sup>[28,29]</sup>。

其它硅化物如  $WSi_2$ 、 $MoSi_2$  和  $HfSi_2$  在高温下也可与氧反应生成硅氧化物,但由于它们与 C/C 复合材料的 CTE 相差太大,不宜直接作涂层,可将它们和其它与 C/C 复合材料 CTE 相差小的陶瓷材料复合作为涂层材料。

#### 4.2 双层复合涂层体系

双层涂层体系一般以硅化物(如  $SiC$ 、 $Si_3N_4$ )作内涂层,即阻挡层,为碳向外逸出提供障碍;以高温玻璃涂层作为外层,即封填层,利用其良好的高温自愈合性来封填内涂层由于 CTE 不匹配产生的裂纹并阻止氧向内扩散,同时降低裂纹生成温度。

在高温( $>1000$ )下,使用最多的体系是  $SiC/SiO_2$  涂层。玻璃  $SiO_2$  在高温下可愈合涂层内的裂纹,又具有很低的氧渗透性,可以阻止原子氧的扩散侵入,其理想的使用温度在 1 650 以下。但此类涂层在较低温度时, $SiO_2$  的粘度太大,不能有效封填内涂层由于热应力产生的裂纹,有人提出其它复合涂层体系。日本的 T. Morimoto 等人提出  $SiC$  作内层,稀土元素耐火氧化物作外层,其抗氧化温度可以达到 1 650<sup>[30]</sup>。H. T. Tsou 等人用 PA - CVD 方法在 CVD -  $Si_3N_4$  涂层上沉积  $B_4C$ ,其抗氧化温度提高到 1 400,氧化失重为 6%<sup>[31]</sup>。西北工业大学曾燮榕等人提出包埋法和浸渍法制备  $MoSi_2 - SiC$  / 玻璃复合涂层系统<sup>[32~35]</sup>。数据表明:1 500 氧化 242 h 的失重仅为 0.57%,长时间的氧化失重速率稳定在  $2.43 \times 10^{-5} g/m^2 \cdot s$ ;1 600 氧化 115.5 h 的失重为 2.65%。该涂层中  $MoSi_2/SiC$  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。

#### 4.3 功能梯度涂层

所谓梯度涂层是指采用某种工艺如固态或液态扩散法、CVI 法,通过渗透,物质向 C/C 复合材料表层适当扩散,在表层形成一定浓度梯度的涂层。由于涂层中组织成分连续变化,实现 CTE 梯度分布,缓和热应力从而避免裂纹产生<sup>[30,36~38]</sup>。

O. Yamamoto 等人<sup>[36]</sup>在 Ar 保护下,在 1 450 下将 C/C 复合材料放在 Si 粉中保温 3 h,在 C/C 复合材料表层形成  $SiC$  浓度梯度,然后外层覆盖上一层钽化物  $[Ta(OC_4H_9)_5]$  薄膜。该涂层在 1 400 下流动空气中(流速为  $200 cm^3/min$ )氧化 15 h 仅失重

1%。W. Kowbel 等人<sup>[37]</sup>运用 CVD 和 CVI 技术,在 C/C 复合材料上成功地制备了无裂纹 C/SiC 功能梯度涂层。该涂层体系经 1 650 等温氧化 2 h,没有贯穿裂纹产生,氧化失重可忽略不计;经 1 650 (10 min)到 600 (20 min)的 20 次循环氧化实验,失重率低于 1%,说明涂层具有良好的抗氧化性能和抗热震性能。Yao-Can Zhu 等人<sup>[38]</sup>利用渗硅技术形成  $(Si_3N_4/SiC)/C$  功能梯度涂层,在 1 550 对该涂层进行等温氧化实验,氧化 20 h 仅失重约 0.25%;结果证明该涂层能有效降低涂层和基体之间在 CTE 上的不匹配性,同时起到热应力释放层的作用。

#### 4.4 多层涂层体系

为了进一步提高抗氧化温度,并使涂层能在更苛刻条件下使用,有人提出,把功能不同的抗氧化涂层结合起来,发挥各自作用,共同抗氧化。

目前,提出的多层复合涂层体系由内到外依次为<sup>[6,7,10,17,18]</sup>:(1)过渡层,改善界面匹配,提高界面结合强度;(2)阻挡层,阻止氧扩散和碳逸出;(3)封填层,封填裂纹,减少反应活性点,降低裂纹生成温度和隔离原子氧;(4)耐烧蚀层,阻止涂层在高速气流中的冲刷损失及自身的蒸发损失。

北京航空工艺研究所郭海明等人<sup>[39]</sup>提出并制备以下复合涂层:TiC 粘结层/ $SiC$  氧阻挡层/ $ZrO_2 - MoSi_2$  外涂层。该涂层具有良好的抗氧化性能:试样在 1 300 氧化 40 h 后失重仅为  $0.059 g/cm^2$ ,氧化失重速率为  $4.1 \times 10^{-7} g/cm^2 \cdot s$ 。另外,西北工业大学成来飞等人<sup>[17]</sup>提出了一种高温长寿命 C/C 复合材料抗氧化复合梯度涂层,结构为: $SiC$  过渡层/ $SiC$  氧阻挡层/高温玻璃封填层。该涂层体系在 1 600 可以工作 168 h 以上。这两种涂层体系的抗氧化机理已经接近多层涂层体系的设计思路。

#### 5 抗氧化涂层的制备工艺

由于 C/C 复合材料本身和高温应用环境的特殊性,所以抗氧化涂层与其它薄膜的制备方法不尽相同。最常用的制备工艺有以下两种。

##### (1) CVD 法和 CVI 法<sup>[4,7,12]</sup>

CVD 法主要制备  $SiC$  和  $Si_3N_4$  两种抗氧化涂层。 $SiC$  涂层是以三氯甲基硅烷为原料,氢气和氩气为载体气体和稀释气体,在一定温度下热解沉积,在 C/C 复合材料表面生成  $SiC$  涂层,表面密封层为正硅酸四乙酯。 $Si_3N_4$  涂层是利用  $SiF_4$  和  $NH_3$  混合气体在 1 400 ~ 1 600 下反应获得, $SiF_4$  和  $NH_3$  的比

例为 1.4, 压力保持在 1.330 Pa 左右。在此基础上又发展了 CVI 工艺, 其原理与 CVD 相似。但由于这两种工艺周期长, 有人提出固渗法制备梯度 SiC 涂层。

## (2) 固渗法(或包埋法)<sup>[4,7,38]</sup>

固渗法(PACK)是将待沉积物质或化合物放在 C/C 复合材料周围, 通过高温下待沉积物质溶解向基体内部渗透或与基体发生化学反应制备涂层的方法。固渗法制备的 SiC 涂层具有一定浓度梯度, 使得基体和涂层之间的 CTE 的不匹配性大大降低, 并且涂层与基体的物理和化学相容很好, 涂层不易剥落。固渗法的不足是: 反应生成的 SiC 涂层并不完全致密, 而且在冷却过程中涂层内易产生裂纹。

这两种方法是目前制备抗氧化涂层应用最多的工艺。最近几年, 为了满足不同的需要, 又开发利用了一些特殊的制备方法。这其中除了前面介绍的无压反应烧结法(Pressureless Reaction Sintering)、液相反应法(LRF)和 PACVD 法外, 还有熔浆法(Fused Slurry Approach)、溶胶-凝胶法(Sol-Gel)和超临界态流体技术(Supercritical Fluid Technology)等。关于 C/C 复合材料高温抗氧化涂层制备方法的报道很多, 但原理和出发点基本大同小异, 不再一一详述。

## 6 目前面临的问题及主要研究方向

C/C 复合材料的抗氧化涂层技术已经取得长足进展, 1.650 以下抗氧化问题已基本得到解决。但仍有许多问题悬而未决, 成为各国研究的重点和热点。

(1) 新涂层体系的开发。目前许多研究基本上仍处于实验室阶段, 离实际应用还有一定的距离, 如 TiC/SiC/ZrO<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> 涂层体系。

(2) 高温长寿命抗氧化涂层体系。发动机热端部件对涂层 C/C 复合材料的要求是高温(1.650 ~ 1.800)和长寿命(300 h ~ 500 h)<sup>[17]</sup>。只有用新的涂层制备工艺制备的复合梯度涂层才有希望满足这样的要求。另外, 还没有 1.800 以上高温长时间抗氧化涂层体系实际应用的报道。G. Savage<sup>[10]</sup>提出了高于 1.800 抗氧化涂层体系的结构设计思想: 耐火氧化物/SiO<sub>2</sub> 玻璃/耐火氧化物/耐火碳化物。在涂层的最外层是耐高温氧化物以保持高温稳定性和抗侵蚀; 而次外层为低氧扩散率的 SiO<sub>2</sub> 玻璃层作为氧的侵入阻挡层, 并且可以封填外表面涂层中的裂纹; 下一层为可以和最底层碳化物及次外层 SiO<sub>2</sub> 具有化学和物理相容性的耐高温氧化物层, 以保持结

合性; 最底层为碳化物层, 主要保持与上一层氧化物及 C/C 复合材料之间的相容性, 并且阻止碳的逸出。最底层碳化物的候选材料为 TaC、ZrC、HfC 和 TiC 等, 它们都具有较低的碳扩散率。另一种涂层系统是 Rh/ Ir/ 碳化物<sup>[40]</sup>。Rh 阻止氧扩散能力很强, 但在高温下易与碳化物反应, 故须用 Ir 作为隔离层将其与碳化物内层分开, Ir 在 2.100 以下对 O<sub>2</sub> 和 C 扩散都是有效的阻挡层。目前高于 1.800 使用的 C/C 复合材料抗氧化涂层系统的应用研究正在进行。

(3) 测试条件与测试技术。C/C 复合材料多用于热结构部件, 并且实际应用环境极为苛刻, 所以在测试抗氧化涂层性能时, 尽量模拟实际环境。目前, 一般的测试环境均是在静态空气下测试, 这与实际环境相差太大。因此, 抗氧化涂层要想真正应用到实际中, 还有待于进一步完善测试条件与测试技术。

(4) 涂层系统的再利用。1981 年, 带有抗氧化涂层的 C/C 复合材料就已正式用于航天飞机鼻锥帽和机翼前缘。为了保证航天飞机在苛刻太空环境下安全工作, 要求抗氧化涂层具有很好的稳定性。另外, 为了保证航天飞机能多次成功起飞降落, 要求抗氧化涂层重复使用性和再利用性好, 质量可靠性高。

(5) 寻求其它制备工艺降低成本。C/C 复合材料制备成本已经很高, 如果涂层制备工艺复杂、周期长, 就会额外增加整个部件的制备成本, 这样就会更大限制 C/C 复合材料的广泛应用; 因此寻求更合适的制备工艺, 也是一项很重要的任务。

## 7 结束语

C/C 复合材料抗氧化问题一直是国际材料界倍受关注的问题。经过 30 余年的研究, 抗氧化 C/C 复合材料已在许多领域成功应用, 但高温长时间抗氧化问题依然没有根本解决。关于此问题的深入研究主要是将抗氧化涂层技术和基体改性技术相结合, 在不牺牲 C/C 复合材料良好的材料性能的同时, 尽可能提高材料抗氧化温度, 延长材料使用寿命。在今后一段时间内, 抗氧化复合涂层的层与层之间、涂层与 C/C 复合材料基体之间化学和机械相容性问题依然是研究的重点和热点。从理论上选择有效的抗氧化成分, 寻求新的组合方式并配以适当的合成技术, 将是解决这一问题的可能途径。

## 参考文献

- 1 Buckley J D. Carbon-carbon, an overview. Am. Ceram. Soc. Bull., 1988; 67(2): 364 ~ 368
- 2 Sheehan J E et al. Carbon-carbon composites. Annu. Rev. Mater. Sci., 1994; 24: 19 ~ 44
- 3 方海涛等. 碳/碳复合材料抗氧化陶瓷涂层研究进展. 高技术通讯, 1999; 9(8): 54 ~ 58
- 4 程基伟等. 炭/炭复合材料高温抗氧化研究的现状. 炭素技术, 2001; (5): 28 ~ 33
- 5 王世驹等. 碳/碳复合材料氧化行为的研究. 兵器材料科学与工程, 1999; 22(4): 36 ~ 40
- 6 简科等. 碳/碳复合材料抗高温抗氧化涂层研究进展. 材料保护, 2003; 36(1): 22 ~ 24
- 7 李贺军等. 炭/炭复合材料抗氧化研究. 炭素, 1999; (3): 2 ~ 6
- 8 李贺军等. 炭/炭复合材料研究应用现状及思考. 炭素技术, 2001; (5): 24 ~ 27
- 9 Strife J. R., Sheehan J. E. Ceramic coatings for carbon-carbon composites. Am. Ceram. Soc. Bull., 1988; 67(2): 369 ~ 374
- 10 Savage G. Carbon-carbon composites. London: Chapman and Hall, 1993
- 11 Buckley J D et al. Carbon-carbon material and composites. New Jersey: Noyes Publications, 1993
- 12 杨海峰等. C/C 复合材料的高温抗氧化研究进展. 炭素技术, 2000; (6): 22 ~ 28
- 13 陈华辉等. 现代复合材料. 北京: 中国物资出版社, 1997: 367 ~ 384
- 14 郭全贵等. 碳材料高温氧化防护陶瓷涂层体系研究进展. 宇航材料工艺, 1998; 28(2): 11 ~ 16
- 15 张伟刚等. 碳材料氧化研究进展. 炭素, 1997; (2): 1 ~ 6
- 16 Westwood M E. Oxidation protection for carbon fiber composites. J. Mater. Sci., 1996; 31(7): 1 389 ~ 1 397
- 17 成来飞等. 高温长寿命 C/C 防氧化复合梯度涂层的研究. 高技术通讯, 1996; 6(5): 16 ~ 18
- 18 成来飞等. 碳/碳复合材料复合防氧化涂层材料及其制备方法. 西北工业大学学报, 1998; 16(1): 129 ~ 132
- 19 刘槟等. C/C 复合材料抗氧化复合涂层制备及其性能. 矿冶工程, 2000; 20(3): 74 ~ 76
- 20 郭正等. 抗氧化碳-碳复合材料. 宇航材料工艺, 1990; 20(2): 1 ~ 5
- 21 郭正等. 碳-碳复合材料的研究与发展. 宇航材料工艺, 1995; 25(5): 1 ~ 7
- 22 Lee K N et al. New generation of plasma-sprayed mullite coatings on silicon carbide. J. Am. Ceram. Soc., 1995; 78(3): 705 ~ 710
- 23 Zeng Xierong et al. Oxidation resistance and self-sealing property of ceramic coatings for C/C composites. Chinese Journal of Aeronautics, 1999; 12(2): 111 ~ 114
- 24 Tsou H T et al. A multilayer plasma-assisted CVD coating for oxidation protection of carbon-carbon composites. Journal of Advanced Material, 1996; 27(3): 9 ~ 13
- 25 Buchanan et al. Particulate-containing glass sealants for carbon-carbon composites. Carbon, 1995; 33(4): 491 ~ 497
- 26 Wu T M et al. Methodology in exploring the oxidation behavior of coated carbon-carbon composites. J. Mater. Sci., 1994, 29(6): 1 260 ~ 1 264
- 27 Chen-Chi M Ma et al. Microstructure and oxidation resistance of SiC coated carbon-carbon composites via pressureless reaction sintering. J. Mater. Sci., 1996; 31(3): 649 ~ 654
- 28 成来飞等. 液相法制备碳-碳 Si-Mo 防氧化涂层. 高技术通讯, 1996; 6(4): 17
- 29 成来飞等. 液相法制备碳-碳复合材料 Si-W 涂层表面氧化层的结构. 硅酸盐学报, 1997; 25(5): 537 ~ 541
- 30 Morimoto et al. Multilayer coating for carbon-carbon composites. Carbon, 1995; 33(4): 351 ~ 357
- 31 Tsou H T et al. A hybrid PACVD B<sub>4</sub>C/CVD Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coating for oxidation protection of composites. Carbon, 1995; 33(9): 1 289 ~ 1 292
- 32 曾燮榕等. 防止 C/C 复合材料氧化的 MoSi<sub>2</sub>/SiC 双相涂层系统的研究. 航空学报, 1997; 18(4): 427 ~ 431
- 33 曾燮榕等. 碳/碳复合材料 MoSi<sub>2</sub> 涂层的防氧化研究. 复合材料学报, 1997; 14(3): 37 ~ 40
- 34 曾燮榕等. 碳/碳复合材料表面 MoSi<sub>2</sub>-SiC 复相陶瓷涂层及其抗氧化机制. 硅酸盐学报, 1999; 27(1): 8 ~ 15
- 35 曾燮榕等. 碳/碳复合材料防护涂层的抗氧化行为研究. 复合材料学报, 2000; 17(2): 42 ~ 45
- 36 Yamamoto O et al. Oxidation behavior of carbon materials with a couple consisting of a SiC gradient and a tantalum oxide film coating. J. Mater. Sci. Letter, 1998; 17: 327 ~ 329
- 37 Kowbel W et al. CVD and CVR silicon-based functionally gradient coatings on C-C composites. Carbon, 1995; 33(4): 415 ~ 426
- 38 Zhu Yaocan et al. Formation of a functionally gradient (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiC)/C layer for the oxidation protection of carbon-carbon composites. Carbon, 1999; 37(8): 1 417 ~ 1 423
- 39 郭海明等. C/C 复合材料防氧化复合涂层的制备及其性能. 宇航材料工艺, 1998; 28(5): 37 ~ 40
- 40 郭正主编. 宇航复合材料. 北京: 宇航出版社, 1999: 68 ~ 86

(编辑 任涛)