

文章编号: 1007-8827(2005)04-0373-07

炭/炭复合材料高温抗氧化涂层的研究进展

黄剑锋¹, 李贺军¹, 熊信柏², 曾燮榕², 李克智¹, 付业伟¹, 黄敏¹

(1. 西北工业大学 炭/炭复合材料研究所, 陕西 西安 710072; 2. 深圳大学 材料科学系, 广东 深圳 518060)

摘要: 阐述了近年来国内外炭/炭复合材料高温抗氧化涂层在玻璃、贵金属、陶瓷以及复合涂层等涂层体系方面的新进展, 总结了炭/炭复合材料高温抗氧化涂层在已有制备工艺的完善以及新工艺的开发等方面的最新研究成果, 结合涂层炭/炭复合材料在航空、航天以及军事领域的应用背景对高温抗氧化涂层的下一步发展趋势进行了展望。指出: 目前的研究结果尚达不到严酷环境下的应用要求, 炭/炭复合材料高温抗氧化涂层下一阶段将向着长寿命、耐高温、抗冲刷和低成本的方向发展, 涂层新工艺的开发和涂层与基体结合研究将是下一步的研究重点; 多相复合涂层和梯度陶瓷涂层有望取得在高温冲刷环境下长时间应用的突破性进展。

关键词: 炭/炭复合材料; 高温; 抗氧化涂层

中图分类号: TB 332 **文献标识码:** A

1 前言

炭/炭(C/C)复合材料是可用于高温环境下的先进复合材料之一, 它是由高强度、高模量的碳纤维和基体炭两部分组成。由于其热膨胀系数低、密度低、耐烧蚀、耐腐蚀、摩擦系数稳定、导热导电性能好和高强度、高模量等特点, 特别是随温度升高力学性能不降反升的特性, 被广泛应用于航空、航天领域。然而, 上述许多性质只有在惰性气氛下才能保持, 研究表明, C/C复合材料在超过370℃的氧化气氛下开始发生氧化反应, 反应速度在500℃时迅速增大, 氧化失重将使得C/C复合材料的力学性能明显下降, 从而限制了其作为高温防护或抗烧蚀材料在氧化气氛下的广泛应用^[1]。因此, 解决C/C复合材料高温氧化防护问题是充分利用其性能的前提。

在航天军事领域, 炭/炭复合材料作为热防护系统材料一直是各国科学家关注的问题, 热防护系统(TPS)是航天飞行器的关键技术之一, 各国对热防护系统都给以足够重视, 尤其是美国, 在这方面进行了长期的持续研究, 俄罗斯、法国、日本、印度等国家在此方面也都开展了大量的研究工作。TPS一般由三种结构构成, 鼻锥、机翼前缘和方向升降舵由抗氧化炭/炭复合材料制备, 防护温度为1500 K以上; 用于前机身、下机身表面的是陶瓷基复合材料瓦片(黑瓦), 防护温度范围覆盖920 K~1500 K; 更低温

度的部位采用氧化铝复合材料和毡做成的瓦片(白瓦)。就高温部位应用的炭/炭复合材料而言, 据资料介绍, 美国采用炭/炭复合材料作为高温热防护系统包括鼻锥和机翼前缘等已完成70余次发射, 而美国华盛顿大学进行了第二代可重复使用飞行器(Reusable Launch Vehicle, RLV)的设计, 其机翼前缘和鼻锥的上裙部仍采用抗氧化炭/炭复合材料^[2,3]。

作为重复使用的热防护系统, 最关键的问题仍然是炭/炭复合材料的抗氧化问题能否得到很好解决。本文就近年来国内外学者在该领域的研究进展情况进行评述。

2 C/C复合材料抗氧化涂层体系的研究现状

C/C复合材料的抗氧化方法有两种途径: 基体改性和涂层技术。基体改性只能提供其在较低的温度下具有氧化保护能力, 但改性后的C/C复合材料一般只有低于1000℃的抗氧化能力。而抗氧化涂层技术则可以提供更高温度的抗氧化能力, 因而发展较快。该方法的基本原理是利用涂层阻挡氧气与基体的接触和氧气向基体中扩散而达到高温抗氧化的目的。C/C复合材料基体具有膨胀系数很低、化学反应活性较高等特点。因此, 具有保护功能的

收稿日期: 2005-11-02; 修回日期: 2005-11-25

基金项目: 中国自然科学基金(50225210)、航空科学基金(03H53044)、教育部博士点基金(20030699011)。

通讯作者: 李贺军, Tel: +86-29-88495004, Fax: +86-29-88495004, 88495424, E-mail: lihejun@nwpu.edu.cn

作者简介: 黄剑锋(1971-)男, 重庆人, 博士, 教授, 主要从事炭/炭复合材料高温防氧化涂层研究。E-mail: huangjf@sust.edu.cn

涂层必须与基体材料之间具有良好的化学与物理相容性和稳定性,同时具有较低的氧气渗透能力和低的挥发性,不仅对氧化反应没有催化作用,而且还具有高温下自愈合能力。因此,合理设计涂层体系,对于解决 C/C 复合材料的高温氧化问题是十分关键的。综合各种影响因素来考虑,C/C 复合材料的高温抗氧化涂层应该具有以下几项基本要求^[4]。

(1)能够提供有效的防护屏障,以阻止氧气在材料外界面和组织结构内部的扩散。即具有较低的氧气渗透能力;

(2)涂层与基体材料之间具有良好的化学与物理相容性和稳定性;

(3)涂层不能对氧化反应有催化作用;

(4)涂层具有低的挥发性,以防止材料在高速气流中或高温条件下工作时,涂层因过度损耗而失效。

(5)涂层不能影响 C/C 复合材料原有的优秀机械性能。

(6)涂层与基体材料之间具有良好的热膨胀系数匹配和结合能力,不易剥落;

(7)涂层致密,具有高温自愈合能力。

到目前为止,已经研制的 C/C 复合材料的涂层体系主要有玻璃涂层、金属涂层、陶瓷涂层以及复合涂层,而复合涂层又包含梯度涂层和双层及多层涂层等,下面分别概述各种涂层的研究新进展。

2.1 玻璃涂层

高性能 C/C 复合材料抗氧化方法研究初期所采用的涂层大多是玻璃涂层,其原理为借助玻璃在高温下的低黏度和润湿性及热稳性特点来填补在材料服役时由于机械变形而产生的裂纹。该涂层只能用于较低温度下的氧化保护(小于 800 °C)^[5]。近年来,玻璃涂层有了很大的发展,在最初的 B₂O₃ 玻璃涂层基础上发展了改性硼酸盐玻璃、硅酸盐玻璃、磷酸盐玻璃及复合玻璃涂层体系^[6-8]。西北工业大学 C/C 复合材料研究中心所开发的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%;开发的磷酸盐和硼酸盐及硅酸盐复合玻璃涂层在 700 °C 静态氧化 23 h 后的失重率为 4.14%,在 900 °C × 3 min → 室温 × 2 min 急冷急热循环 100 次后失重率仅为 1.6%^[9];用 SiC 和粘土改性的硼硅酸盐玻璃可将涂层的抗氧化性能进一步提升,该涂层 C/C 试样在 1400 °C 的高温下氧化 20 h 失重才达 0.6%^[10]。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 B₄C 的方式来实现^[11-13]。

2.2 贵金属涂层

许多金属如 Ir、Hf、Cr 等有很高的熔点,特别是金属 Ir,熔点高达 2410 °C,高温氧扩散系数很低,因此具有高温抗氧化能力。W. L. Worrel 等^[14]发明的 Ir-Al-Si 合金涂层在 1550 °C 氧化气氛下工作 280 h 后氧化失重为 7.29 mg/cm²,而 Ir-Al 涂层在 1600 °C 氧化气氛下工作 200 h 后氧化失重仅为 5.26 mg/cm²。由于这类含 Ir 的涂层成本太高目前还没有推广使用。V. S. Terentjeva 等制备的 Mo-Si-Ti 合金涂层可以经受 1775 °C 氧化气氛 2 h 而无明显变化^[15]。该涂层在高温气流冲刷条件下实验表现出良好的抗冲刷和抗热震性能。研究表明,该涂层的结构为在耐火相 Ti_{0.4-0.95}Mo_{0.6-0.05}Si₂ 的周围产生了裂纹,而裂纹完全被 MoSi₂、SiTi_{0.4-0.95}、TiSi₂ 密封,因此能够在高温下阻挡氧气的渗透,进而提高了抗氧化性能。

2.3 陶瓷涂层

陶瓷涂层是目前研究得最深入的抗氧化涂层体系,普遍采用含硅的陶瓷化合物,其技术关键是利用高温下 SiO₂ 或反应生成的 SiO₂ 来填充涂层中的裂纹等缺陷,作为密封物质来阻挡氧气的渗入。由于 SiO₂ 的氧扩散系数很低(在 1200 °C 时为 10⁻¹³ g/(cm·s),2200 °C 时为 10⁻¹¹ g/(cm·s)),因此能有效地对 C/C 复合材料提供氧化保护^[16,17]。目前研究得最多的是 SiC、Si₃N₄ 和 MoSi₂ 等陶瓷涂层。由于单一陶瓷涂层的基体与涂层之间的热膨胀差异会在涂层中形成微裂纹等缺陷,因而抗氧化性能较差,一般只有 1300 °C 左右。笔者最近的研究表明,采用包埋法优化工艺后制备的 SiC 涂层非常致密,可以在 1500 °C 下对 C/C 复合材料有效保护约 22 h^[18]。曾燮熔等制备的富含少量 Si 的 MoSi₂ 涂层,很好地解决了 MoSi₂ 与 C/C 复合材料之间的热膨胀匹配问题,获得的涂层具有 1500 °C 长时间防护能力,试样经过 242 h 氧化后,氧化失重仅为 0.7%,长时间氧化失重速率稳定在 2.43 × 10⁻⁵ g/(cm²·s) 的极低水平^[19]。A. W. Moore 等^[20]采用 CVD 法制备的 PB(Si)N 陶瓷涂层具有 1510 °C 的防护能力。V. V. Rodionova 等^[21]将 C 粉和 HfB₂ 以及甲基纤维素混合后涂刷在 C/C 复合材料表面,之后在硅蒸汽下热处理(1850 °C) 1 h ~ 3 h,得到的 HfB₂ 涂层可在 2000 °C 下使用,测试数据表明,其在 1750 °C 下经过 3 h 氧化后,氧化速率

为 $1.18 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ 。另外, R. Wang 等合成的 LaB_6 抗氧化涂层, 有效抗氧化效力可延续至 2000°C 、 17 min ^[22]。其抗氧化原理是 LaB_6 在 1300°C 时完全转化为对氧化反应没有催化作用的氧化物, 这种氧化物在材料表面扩散, 加强了石墨化结构的规则性, 减少了材料表面的氧化反应活化中心, 达到了抗氧化的目的。

2.4 复合涂层

玻璃涂层虽然可以对裂纹起到自愈合作用, 但由于其在高温下的流动性和挥发性而限制了其在高温下的应用; 陶瓷涂层虽然可以承受高温, 但在高温下容易产生裂纹, 且裂纹不易愈合。故而这两种涂层如能结合使用则能充分取长补短, 达到更好的抗氧化效果。基于这种考虑, 开发了多相复合涂层技术。最简单的复合涂层是双相涂层, 一般以 SiC 或 TiC 为过渡层或粘接层以缓解热应力, 外层选用耐火氧化物、高温玻璃或高温合金作为密封层。例如 R. P. Skowronski^[23] 发明的以 SiC 为过渡层, 外加硅酸盐密封层的复合涂层; O. Yamamoto 等制作的 SiC /锆英石涂层^[24]、成来飞等研究的 SiC /Si-W 涂层^[25]、Y. Ogura 等开发的 $\text{SiC}/\text{Y}_2\text{SiO}_5$ 涂层^[26], 笔者制备的莫来石- Al_2O_3 - SiC 涂层^[27]、曾燮榕等采用包埋法研制的 SiC - MoSi_2 ^[28] 涂层都具有很好的抗氧化性能。特别是 SiC - MoSi_2 涂层还具有 1650°C 下长时间的防护能力。而 A. Otsuka 制备的复合 SiC 涂层可将抗氧化温度提升到 1700°C ^[29]。该内层为 SiC 纤维增强的 Si-C 复合材料层, 外层为 CVD- SiC 层, 有效地解决了基体与涂层之间的热膨胀匹配问题, 抑制了裂纹的产生和扩展。此外, Y. Hiroshi 等研究的 SiC 扩散层/CVD- SiC 阻挡层/莫来石密封层涂层系统^[30] 在 1600°C 下有良好的抗氧化性能; 研制的 Ir-C 混合层/致密 Ir 阻挡层/ SrZrO_3 (Al_2O_3) 耐蚀层的复合涂层可在 2000°C 下工作, 但抗氧化时间仅 17 min 。其原因在于溅射法制作的 Ir 阻挡层与 Ir-C 混合层之间结合不良而产生了裂纹以及 SrZrO_3 结晶过大而产生了缺陷。尽管在 SrZrO_3 中加入细晶剂并在外层施加 AlPO_4 密封层, 使抗氧化效果有所提高, 但还不能达到满意效果。T. Sekigawa^[31] 等制备的 TiC (CVD)/Ir(CVD 或等离子喷涂)/ Y_2O_3 (等离子喷涂) 复合涂层可在大于 1800°C 条件下工作, 并测得在 1940°C 下氧化 30 min , 氧化失重为 6.6% ; 制备的 Ir-C/Ir/ Y_2O_3 涂层在 1800°C 下氧化 30 min 后其氧化失重为 3.1% , 1940°C 下 30 min 氧化失重达 6.0% 。由 N. Sugahara^[32] 等开发了一种适

合于 1900°C 的抗氧化复合涂层, 其结构为 $\text{HfC}/\text{Ir}/\text{HfO}_2$, 由于 HfC 与基体结合良好, 而 Ir 能有效阻挡氧气的扩散故该涂层可在 1900°C 下使用, 但要其提供长时间的抗氧化保护还需要进一步的研究。

由于 C/C 复合材料基体与涂层之间不可避免的热膨胀差异, 故在涂层中易产生裂纹。裂纹除了可以采用前述的密封层来填补外, 还可以通过制作梯度涂层从根本上消除裂纹。由于梯度涂层使得涂层与基体两相浓度呈连续分布, 多相涂层之间组成呈连续分布, 消除了界面应力, 从而达到抗氧化目的^[33]。W. Kowbel 等用 CVI 方法制备的 Zr-BN 梯度涂层, 内层 ZrC -C 呈梯度变化, 外层的涂层为 ZrC -BN 复合涂层, 其可用于 1500°C 以上的抗氧化^[34]。而利用扩散法制得的 $(\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4)/\text{C}$ 功能梯度涂层, 则使得 C/C 复合材料可于 1550°C 下具有良好的抗氧化能力^[35]。笔者利用溶胶-凝胶法制备的梯度 SiC/SiO_2 - ZrO_2 复合涂层很好地缓解了涂层之间的热膨胀不匹配问题, 大大提高了涂层的防氧化性能^[36]。最近, 笔者利用等离子喷涂的方法制备了 SiC /梯度硅酸钇复合涂层, 研究表明其能在 1500°C 下对 C/C 复合材料有效保护达 200 h ^[37]。

3 抗氧化涂层的制备工艺研究进展

C/C 复合材料抗氧化涂层的制备方法有很多, 主要有包埋法、化学气相沉积(CVD)、料浆涂覆烧结法、火焰喷涂及等离子喷涂法、溅射法和溶胶-凝胶法(Sol-Gel)等。近几年来, 涂层在制备上的工艺进展不如涂层体系的发展迅速, 但是我们仍然能够感觉到涂层制备工艺在不断的进步, 主要表现在如下几个方面。

3.1 已有涂层工艺的完善和发展

许多成熟的涂层工艺最近也得到了不断的发展, 例如包埋制备工艺, 笔者等通过改变包埋粉料的组分和改进工艺细节, 使得 SiC 涂层的制备取得了质的突破, 制备的 SiC 涂层在均匀性、结构可控性以及抗氧化性能等诸多方面都取得了很好的效果, 并发明了一种可以控制 SiC 涂层结构的新方法^[38, 39]。同时, 还创造性地利用该方法首次开发了含有莫来石的涂层, 例如采用二次包埋法制备的莫来石- Al_2O_3 - SiC ^[27] 以及采用一次包埋法制备的 Al_2O_3 -莫来石- SiC - Al_4SiC_4 复合涂层^[40]。

在溶胶-凝胶技术以及等离子喷涂等工艺上, 西北工业大学 C/C 复合材料研究组也在传统的方

法上加以改进,开发了 SiC/梯度 SiO₂-ZrO₂ 复合涂层以及 SiC/梯度硅酸钇复合涂层^[36,37],大幅度地提高了涂层的使用寿命和涂层 C/C 复合材料的高温抗氧化能力。

3.2 新涂层制备工艺和技术的开发

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,即利用金属硅与炭基体有良好润湿铺展的特点,将两种或两种以上的金属混合后涂覆在 C/C 复合材料表面,然后通过特定的烧结反应工艺使金属之间发生化学反应合成金属硅化物涂层。所制备的 SiC/Si-W 涂层具有较好的防氧化效果,可以在 1600℃ 下有效保护达 168 h^[25,41]。方海涛等^[42]利用此方法于 C/C 复合材料表面制备了 Si-Mo 熔浆涂层,结果表明该涂层具有在 1370℃ 下长时间的抗氧化能力。而 A. Joshi 等制备的 Si-Hf-Cr, Si-Zr-Cr 熔浆涂层则可将抗氧化温度提升到 1600℃^[43]。

此外, P. L. Berneburg^[44]等还发明了超临界态流体技术来制备 C/C 复合材料涂层。所谓超临界态流体是指一个化学体系的温度和压力超过一定的临界条件时会形成一种气液共存的特殊物质,该状态流体有很强的溶解能力,而且具有低黏度和高扩散度的特点,几乎没有表面张力的作用。因此有很强的运送能力,可渗透亚微米级的孔隙。这种方法制备 C/C 复合材料涂层的基本原理是利用超临界态流体作为溶剂和载体,帮助抗氧化性前驱体对 C/C 复合材料进行浸渍,通过热解作用,填补 C/C 复合材料内部的孔隙缺陷,并在外部形成抗氧化涂层,通常形成的涂层要在惰性气氛下进行热处理。目前以该方法获得的涂层是 SiC 和 B₄C 涂层。该方法的优点是利用了超临界态流体的高运送能力,不仅在外部分生成抗氧化涂层,还能深入内部,进行内部孔隙和缺陷的填补,由内而外地提高了材料的抗氧化性能,缺点是工艺实施需要在高温高压下进行,对设备要求较高。

爆炸喷涂和超声波喷涂法也被用来制备 C/C 复合材料涂层^[15]。其原理是利用爆炸或者超声振荡产生的强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 Mo-Si-Ti 等合金涂层。但是,该工艺还有许多不完善的地方,所制备涂层的高温防氧化性能尚需要进一步的提高。

最近,笔者发明了一种原位制备硅酸盐涂层的

新方法,这种方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。目前用此方法制备的 SiC/硅酸钇/玻璃涂层在 1600℃ 下氧化 200 h,氧化失重仅小于 0.65%^[45]。

除此之外,还有 J. Santon 和 L. Snell 等将激光技术引入涂层制备工艺^[46,47],但是其制备的 SiC、Ir 等涂层性能及结构尚不能达到较好的效果,还需要进一步的研究。

4 C/C 复合材料抗氧化涂层存在的问题及发展展望

目前,涂层 C/C 复合材料在航空航天以及军事和民用领域的应用背景日趋明朗,即作为高温结构材料应用于关键部件。例如:用作航天飞机的鼻锥帽和机翼前缘、未来航天飞机或空天飞机的方向舵、减速板、副翼和机身挡遮板、洲际导弹弹头的鼻锥帽、固体火箭喷管、高速战斗机的高速喷嘴、鱼鳞片、喷油杆、尾喷管、喉衬和刹车系统等。而作为最关键的抗氧化涂层技术也因此向着长寿命(大于 200 h)、耐高温(大于 1700℃)、抗冲刷(大于 2 个~3 个马赫数的气流速率)等方向发展。但是,到目前为止,真正能够在高温下长时间抗氧化的涂层并不多,特别是超过 1700℃ 下能够长时间提供氧化防护的涂层更鲜见报道,而在高温高速冲刷动态条件下的长时间工作的涂层还未见任何文献报道,因此目前的研究结果与实际的应用目标还有很大的差距。

目前国内大多数研究者致力于采用新的涂层体系,以期提高 C/C 复合材料的抗氧化能力;而国外研究者除了采用新的涂层体系之外,还不断开发研究新工艺、新方法来提高旧涂层体系的抗氧化性能。从目前的研究现状看,多相复合涂层和梯度陶瓷涂层仍然有很大的发展空间和潜力,许多涂层体系理论上都已经达到了 1700℃ 甚至更高温度动态环境中的长时间氧化防护能力,但是由于制作工艺的不完善使得涂层中存在许多缺陷,加之涂层与基体的结合仍然是没有完全解决的问题,这就降低了涂层 C/C 复合材料的实际使用效果。因此,最佳涂层工艺的研究、新涂层工艺的开发、复合涂层内层与外层之间、涂层与基体之间的物理化学结合研究将是今后研究工作的重点之一;此外,降低成本、简化制作

工艺、缩短合成周期也将是今后抗氧化涂层的发展方向之一。

参考文献

- [1] 李贺军. 炭/炭复合材料[J]. 新型炭材料, 2001, 16(2): 79-80.
(LI He-jun. Carbon/carbon composites[J]. New Carbon Materials, 2001, 16(2): 79-80.)
- [2] Bouslog S A, Caram J M, Pham V T, *et al.* Catalytic characteristics of shuttle high-temperature TPS materials[J]. AIAA 34th Aerospace Science Meeting and Exhibit[C]. Reno, 1996.
- [3] Dharmi T L. Oxidation-resistant carbon-carbon composites up to 1700 °C[J]. Fuel and Energy Abstracts, 1995, 36(6): 455.
- [4] 传秀云, 李贺军, 曾燮榕, 等. 炭材料惰性涂层方法分析[J]. 新型炭材料, 1999, 14(3): 63-68.
(CHUAN Xiu-yun, LI He-jun, ZENG Xie-rong, *et al.* Analysis on the methods of inert coating of carbon materials[J]. New Carbon Materials, 1999, 14(3): 63-68.)
- [5] Smeacetto F, Salvo M, Ferraris M. Oxidation protective multi-layer coatings for carbon-carbon composites[J]. Carbon, 2002, 40(4): 583-587.
- [6] Rodolphe D, Gerard P, Jacques R, *et al.* Method for protecting a porous carbon-containing material from oxidation, and material obtained thereby[P]. United States Patent: US5714244, 1998.
- [7] Jacques B, Michel L, Jacques R, *et al.* Method for applying an anti-oxidative coating on brake disks of a carbon-containing composite material[P]. United States Patent: US5686144, 1997.
- [8] 杨尊社, 卢刚认, 刘航. 航空刹车用炭/炭复合材料的抗氧化研究[J]. 新型炭材料, 1999, 14(9): 53-56.
(YANG Zun-she, LU Gang-ren, LIU Hang. An investigation of oxidation protection for C/C composites braking material[J]. New Carbon Materials, 1999, 14(9): 53-56.)
- [9] 付前刚. 炭/炭复合材料抗氧化复合涂层的研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2004.
(FU Qian-gang. Research of oxidation protective coating of carbon/carbon composites[D]. Xi'an: Northwest Polytechnique University, 2004.)
- [10] Zeng X R, Li H J, Yang Z *et al.* Oxidation resistance and self sealing property of ceramic coatings for C/C composites[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 1999, 12(2): 111-114.
- [11] 郭全贵, 宋进仁, 刘朗, 等. B₄C-SiC/C 复合材料高温自愈合抗氧化性能研究 I. 复合材料恒温氧化行为研究[J]. 新型炭材料, 1998, 13(1): 2-6.
(GUO Quan-gui, SONG Jin-ren, LIU Lang, *et al.* Oxidation resistance of B₄C-SiC/C composites with self-healing properties at high temperatures I. Isothermal oxidation behavior of the composites[J]. New Carbon Materials, 1998, 13(1): 2-6.)
- [12] 郭全贵, 宋进仁, 刘朗, 等. B₄C-SiC/C 复合材料高温自愈合抗氧化性能研究 II. 复合材料结构变化与其自愈合抗氧化相关性研究[J]. 新型炭材料, 1998, 13(2): 5-10.
(GUO Quan-gui, SONG Jin-ren, LIU Lang, *et al.* Oxidation resistance of B₄C-SiC/C composites with self-healing properties at high temperatures II. Relationship between oxidation resistance structure variation of the composites during oxidation[J]. New Carbon Materials, 1998, 13(2): 5-10.)
- [13] 张伟刚, 成会明, 沈祖洪, 等. TiC 对 C-SiC-B₄C 复合材料氧化行为的影响[J]. 新型炭材料, 1998, 13(1): 13-18.
(ZHANG Wei-gang, CHENG Hui-ming, SHEN Zu-hong, *et al.* The effects of TiC additive on the oxidation behavior C-SiC-B₄C composites[J]. New Carbon Materials, 1998, 13(1): 13-18.)
- [14] Worrell W L, Lee K N. High temperature alloys[P]. United States Patent: US6127047, 2000.
- [15] Terentieva V S, Bogachkova O P, Goriatcheva E V. Method for protecting products made of a refractory material against oxidation, and resulting products[P]. United States Patent: US 5677060, 1997.
- [16] 张伟刚, 成会明, 沈祖洪, 等. 碳化硅抗氧化涂层的失效分析[J]. 新型炭材料, 1998, 13(2): 11-15.
(ZHANG Wei-gang, CHENG Hui-ming, SHEN Zu-hong, *et al.* The failure analysis oxidation resistant SiC coating[J]. New Carbon Materials, 1998, 13(2): 11-15.)
- [17] 王俊山, 李仲平, 敖明, 等. 掺杂难熔金属碳化物对炭/炭复合材料烧蚀微观结构的影响[J]. 新型炭材料, 2005, 20(2): 97-102.
(WANG Jun-shan, LI Zhong-ping, AO Ming, *et al.* The effect of adding refractory metal carbides on the microstructure of carbon/carbon composites after ablation[J]. New Carbon Materials, 2005, 20(2): 97-102.)
- [18] 黄敏. 炭/炭复合材料 SiC/硅酸钇高温抗氧化复合涂层的研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2004.
(HUANG Min. Research of the SiC/yttrium silicate coating of carbon/carbon composites[D]. Xi'an: Northwest Polytechnique University, 2004.)
- [19] 曾燮榕, 郑长卿, 李贺军. C/C 复合材料 MoSi₂ 涂层的防氧化研究[J]. 复合材料学报, 1997, 14(3): 37-40.
(ZENG Xie-rong, ZHENG Chang-qing, LI He-jun. The MoSi₂ oxidation protective coating for carbon/carbon composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1997, 14(3): 37-40.)
- [20] Moore A W. Process for forming low thermal expansion pyrolytic nitride coatings on low thermal expansion materials and coated article[P]. United States Patent: US5972511, 1998.
- [21] Rodionova V V, Kravetkii L. Anti-oxidation protection of carbon-based materials[P]. United States Patent: US 5660800, 1997.
- [22] Wang R, Yokota M, Sano H, *et al.* Effect of lanthanum boride on oxidation of C/C composites[J]. Carbon, 1997, 35(7): 1035.
- [23] Skowronski R P, Kramer D. Coating for carbon-carbon composites and method for producing same[P]. United States Patent: US5876850, 1999.
- [24] Yamamoto O, Inagaki M. Antioxidation coating of carbon ma-

- terials coupled with SiC concentration gradient[J]. New Carbon Materials , 1999 , **14**(1) : 1-7.
- (Yamamoto O , Inagaki M. 带有 SiC 浓度梯度炭材料的抗氧化涂层[J]. 新型炭材料 , 1999 , **14**(1) : 1-7.)
- [25] 成来飞 , 张立同 , 徐永东 , 等. 炭/炭复合材料复合防氧化涂层材料及其制备方法[J]. 西北工业大学学报 , 1998 , **16**(1) : 129-132.
- (CHENG Lai-fei , ZHANG Li-tong , XU Yong-dong , *et al.* The materials and preparation method of the oxidation protective multi-layer coating for carbon-carbon composites[J]. Journal of Northwest Polytechnique University , 1998 , **16**(1) : 129-132.)
- [26] Ogura Y , Kondo M , Morimoto T , *et al.* Vaporization behavior of plasma sprayed Y_2SiO_5 coatings[J]. Journal of the Japan Institute of Metals , 2001 , **65**(1) : 6-12.
- [27] Huang J F , Zeng X R , Li H J , *et al.* Mullite- Al_2O_3 -SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites[J]. Carbon , 2003 , **41**(14) : 2825-2829.
- [28] 曾燮榕 , 李贺军 , 李龙 , 等. 炭/炭复合材料 $MoSi_2$ /SiC 涂层在动态氧化环境下的性能研究[J]. 复合材料学报 , 2002 , **19**(6) : 43-46.
- (ZENG Xie-rong , LI He-jun , LI Long , *et al.* Properties of $MoSi_2$ /SiC coating of carbon/carbon composites in dynamic oxidation environment[J]. Acta Materiae Compositae Sinica , 2002 , **19**(6) : 43-46.)
- [29] Otsuka A , Sakamoto K , Masumoto H. A multi-layer CVD-SiC coating for oxidation protection of carbon/carbon composite [J]. Materials Science Research International , 1999 , **5**(3) : 163-168.
- [30] Hiroshi Y , Katsuaki K , Katsuhiro K , *et al.* Study of anti-oxidation coating system for advanced C/C composites[A]. The 8th Symposium on High Performance Materials for Severe Environments[C]. Tokyo , 1997. 283-294.
- [31] Sekigawa T , Takeda F , Taguchital M. High Temperature oxidation protection coating for C/C composites[A]. The 8th Symposium on High Performance Materials for Severe Environments[C]. Tokyo , 1997. 307-315.
- [32] Sugahara N , Kamiyama T , Yamamoto O M , *et al.* Stabilized HfO_2 /Ir/HfC oxidation resistant coating system for C/C composites[A]. The 8th Symposium on High Performance Materials for Severe Environments[C]. Tokyo , 1997. 397-408.
- [33] 郭全贵. 功能梯度材料[J]. 新型炭材料 , 2003 , **18**(2) : 158.
- (GUO Quan-gui. Functionally graded materials[J]. New Carbon Materials , 2003 , **18**(2) : 158.)
- [34] Kowbel W. Graded-codeposited ZrC-BN coating for the thermal protection of carbon-carbon composites[A]. Proceedings of the Third International Symposium[C]. Las Vegas , 1988 , A90-35 451 : 15-27.
- [35] Zhu Y C , Ohtani S , Sato Y , *et al.* Formation of a functional gradient layer for the oxidation protection carbon-carbon composites[J]. Carbon , 1999 , **37**(9) : 1417-1723.
- [36] Huang J F , Zeng X R , Li H J , *et al.* ZrO_2 - SiO_2 gradient anti-oxidation coating for SiC coated carbon/carbon composites by the sol-gel process[A]. Carbon '03[C]. Oviedo , Spain , 2003.
- [37] Huang J F , Li H J , Zeng X R , *et al.* A new SiC/yttrium silicate /glass multi-layer oxidation protective coating for carbon/carbon composites[J]. Carbon , 2004 , **42**(11) : 2367-2370.
- [38] Huang J F , Li H J , Zeng X R , *et al.* Influence of the preparing temperature on phase , microstructure and anti-oxidation property of SiC coating for C/C composites[J]. Carbon , 2004 , **42**(8-9) : 1517-1521.
- [39] 李贺军 , 黄剑锋 , 曾燮榕. 炭/炭复合材料表面不同结构碳化硅涂层的制备方法[P]. 国防发明专利 : ZL200310102050. 2 , 2003.
- (LI He-jun , HUANG Jian-feng , ZENG Xie-rong. A method for preparation SiC coating on carbon/carbon composites surface with different structures[P]. National Defense Patent of China : ZL200310102050. 2 , 2003.)
- [40] Huang J F , Zeng X R , Li H J , *et al.* Al_2O_3 -Mullite-SiC- Al_4SiC_4 multi-composition coating for carbon/carbon composites[J]. Materials Letters , 2004 , **58**(21) : 2627-2630.
- [41] Cheng L F , Xu Y D , Zhang L T , *et al.* Oxidation behavior of carbon-carbon composites with a three-layer coating from room temperature to 1700 $^{\circ}C$ [J]. Carbon , 1999 , **37**(6) : 977-981.
- [42] Fang H T , Zhu J C , Yin Z D , *et al.* A Si-Mo fused slurry coating for oxidation protection of carbon-carbon composites [J]. Journal of Materials Science Letters , 2001 , **20**(2) : 175-177.
- [43] Joshi J. Coating with particulate dispersions for high temperature oxidation protection of carbon and C/C composites[J]. Composites(Part A) , 1997 , **28A**(2) : 181-189.
- [44] Berneburg P L , Krukonis V J. Processing of carbon/carbon composites using supercritical fluid technology[P]. United States Patent : US5035921 , 1991.
- [45] 李贺军 , 黄剑锋 , 曾燮榕. 一种硅酸钇复合涂层的制备方法 [P]. 国防发明专利 : ZL200410029115. X , 2004.
- (LI He-jun , HUANG Jian-feng , ZENG Xie-rong. A method for preparation yttrium silicates multi-layer coating[P]. National Defense Patent of China : ZL200410029115. X , 2004.)
- [46] Santon J. Laser coating extends applicability of carbon-carbon composites[J]. Materials Performance , 2000 , **39**(7) : 47-49.
- [47] Snell L , Nelson A , Molian P. A novel laser technique for oxidation-resistant coating of carbon carbon composite[J]. Carbon , 2001 , **39**(7) : 991-999.

Progress on the oxidation protective coating of carbon-carbon composites

HUANG Jian-feng¹, LI He-Jun¹, XIONG Xin-bo², ZENG Xie-rong², LI Ke-zhi¹,
FU Ye-wei¹, HUANG Min¹

(1. C/C Composites Technology Research Center, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China ;

2. Department of Materials Science, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract : The recent development of oxidation protective coating materials for C/C composites, such as glass, noble metal, ceramics and multi-layer coating systems are reviewed. New advances in the traditional preparation technologies of carbon/carbon composite coatings and the exploitation of new techniques for the preparation of oxidation protective coatings in recent years are also introduced. Combined with the future applications of coated carbon-carbon composites in aviation, spaceflight and military fields, the next development direction in the investigation of the oxidation resistant coating is also proposed. It is shown that there is an obvious gap between the present research results and application in severe environments. The low preparation cost and long service life of the oxidation protective coating at high temperature and in a high rate gas eroding environment will be the main emphasis for future development. Improvement of the bonding between coating and matrix and the exploitation of new preparation techniques are the most important topics in for future research. Multi-layer and gradient ceramic coated carbon/carbon composites could work for a long time at high temperature and in a high gas rate eroding environment.

Keywords : Carbon-carbon composite ; High temperature ; Oxidation protective coating

Foundation item : National Natural Science Foundation of China (Distinguished Young Scholar Fund) (50225210), Foundation of Aeronautic Science of China (03H53044) and Doctorate Foundation of the Education Ministry of China (20030699011).

Corresponding author : LI He-jun, Tel : +86-29-88495004, Fax : +86-29-88495004, 88495424, E-mail : lihejun@nwpu.edu.cn

Author introduction : HUANG Jian-feng (1971-), male, Ph. D., Professor, engaged in research of oxidation protective coating of carbon/carbon composites. E-mail : huangjf@sust.edu.cn

石墨化炉、气相沉积炉、液相沉积炉

西安诚瑞科技发展有限公司是开发、设计、制造电炉的专业公司。可为用户设计、制造各种中高温感应炉、电阻炉及真空感应炉和真空电阻炉等各种工业电炉及炉组。

主要产品 :

石墨感应炉及电阻炉、中频气相沉积感应炉及气相沉积电阻炉、液相沉积炉及各种真空感应炉和电阻炉。液相沉积炉获国家专利,专利号 ZL200320109851.7

配套产品 :

200 Hz ~ 8 000 Hz 中频电源、交流电源及可控硅直流电源。

可按用户要求设计、制造及改造各种低电压大电流电源。

技术特点 :

产品性能稳定、可靠。温控性能先进。

单位 :西安诚瑞科技发展有限公司 地址 :西安市高新路 33 号新汇大厦 B1801 室 邮编 :710075

电话、传真 :029-88339082、88323341 E-mail : chengrui_xa@sina.com