

自愈合碳纤维增强陶瓷基复合材料研究进展

Progress in Self-sealing Carbon Fiber Reinforced Ceramic Matrix Composite

郑晓慧, 堵永国, 肖加余, 胡君遂, 吴剑锋, 芦玉峰

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 长沙 410073)

ZHENG Xiao-hui, DU Yong-guo, XIAO Jia-yu, HU Jun-sui,
WU Jian-feng, LU Yu-feng (College of Aerospace and Materials

Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

摘要: 模拟生物自愈合的机理与过程制备出具有自愈合能力的碳纤维增强陶瓷基复合材料,是提高其高温抗氧化性的重要途径。本文在总结近年国内外研究的成果的基础上,简要介绍了自愈合机理,总结了影响自愈合能力的主要因素,重点阐述了三种类型的自愈合单元的成分与性能,并对未来自愈合碳纤维增强陶瓷基复合材料的发展趋势进行展望,指出未来自愈合复合材料的发展方向主要是新型全温区自愈合单元的研制和多种自愈合单元的复合应用实现全方位防御体系来进一步提高使用温度。

关键词: 碳纤维; 陶瓷基复合材料; 自愈合; 抗氧化

中图分类号: TB 323 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)05-0075-06

Abstract: Self-sealing ability of carbon fiber reinforced ceramic composite can enhance its anti-oxidation property, which was obtained by imitating the self-sealing ability of creatures. Based on the summary of latest research results, the mechanism of self-sealing was introduced in brief. The main factors influencing the effect were summarized. The ingredients and performances of three types of self-sealing cells were described mainly, and the future development would be focused on the new self-sealing material that could protect composite from room temperature to higher temperature, and three kinds of self-sealing cells were compounded to get higher protection temperatures.

Key words: carbon fiber; ceramic matrix composite; self-sealing; anti-oxidation

研究发展高温、轻质、性能稳定的高温结构材料是航天事业发展的迫切需要。碳纤维增强陶瓷基复合材料(CMC-Cr)在克服陶瓷材料脆性的同时,发挥了其比强度高、高温性能优异等优点,同时还具有优良的力学性能、抗磨损性能和热传导性能,成为高温结构材料的研究热点^[1, 2]。目前,CMC-Cr的基体相主要有炭^[3]、碳化硅^[4]、微晶玻璃^[5-7]以及多元多层复合材料^[8]等。碳纤维作为增强相,实现了复合材料的轻量化,并赋予其优异的力学性能。但碳纤维自身的抗氧化能力差,在温度高于400℃时,一旦与氧化介质接触,纤维将被氧化,性能迅速下降,进而影响复合材料整体性能,缩短使用寿命。因此,氧化问题成为限制CMC-Cr性能提升与应用领域拓展的瓶颈。

提高CMC-Cr材料抗氧化能力的一个重要方法是在复合材料表面制备阻挡碳、氧扩散的抗氧化涂层。但由于涂层各层间以及涂层与基体间热膨胀系数的差

异,在使用过程中涂层会有裂纹出现,这些裂纹一旦成为贯穿通道将会导致涂层的防护效果大大下降^[9]。由于制备工艺的限制,无论是碳、碳化硅、微晶玻璃或者复合基体,孔隙、微裂纹等缺陷不可避免。这些缺陷的存在,一方面有强韧化作用^[10],另一方面却成为氧化介质扩散进入基体内部的通道。另外,纤维与基体热失配作用也会使二者界面层上出现微裂纹^[11],界面是氧化介质与纤维接触的最后关卡,进入基体内部的氧化介质一旦穿越了界面裂纹与碳纤维接触发生反应,将使碳纤维氧化,丧失强度^[12]。由上可知,涂层、基体、界面三大层次中的裂纹和孔隙等缺陷的出现以及缺陷间相连成为贯穿通道的几率是影响CMC-Cr材料氧化性能的重要因素。如果缺陷在氧化介质侵入之前能够实现自动愈合,将会大大减少氧化介质与纤维接触的几率。因此增强材料的自愈合能力是提高CMC-Cr长时间抗氧化能力的有效途径。

1 自愈合机理

生物自身结构的完美与精妙,使得利用生物学原理去设计和制造材料成为 21 世纪材料研究的一大热门方向。其中,生物体在受到外界伤害之后,有自行恢复原始状态的能力引起材料研究者的关注。人们研究自然界生物自愈合能力,同时在研究它的形成机理的基础上,揭示生物系统中的结构特征和形成机制,从而进一步应用于复合材料的自愈合。

CMC-Cr 在制备、使用过程中,材料各层面的孔隙与微裂纹等缺陷的出现难以避免。涂层、基体、界面三大层面中的缺陷一旦贯通,就成为氧化介质进入基体内部并与纤维接触的通道。在涂层、基体或界面中加入自愈合单元,常温下自愈合单元为固体物质,作为材料的一部分存在于材料内部;当温度升高时,自愈合单元发生物理或者化学变化,形成软化流动的玻璃相,在毛细管力的作用下,进入孔隙与裂纹中,进行封填,阻断氧化介质进入纤维与基体界面的通路。氧化介质与纤维之间的扩散通道被阻断,实现了阻氧作用。

衡量自愈合单元愈合能力的指标之一是复合材料抗氧化的温度与时间,而决定愈合能力的主要因素有:(1)成分。成分选择的依据主要有二:一是裂纹愈合温度,愈合单元的主要作用是封填材料在使用过程中出现的微裂纹,因此其软化温区必须接近并在裂纹出现的温区之前^[13],需要考虑的主要因素是软化温度范围。二是封填物质与裂纹两侧材料的相容性(有无反应发生,润湿性,热膨胀系数匹配程度),对于不同的材料体系,材料间的相容性决定了封填效果。(2)数量。自愈合单元的数量要由需要愈合的裂纹生成量来决定。如果异相间热膨胀系数差别较大,则生成的裂纹很多,需要的愈合相也应该较多。但是自愈合单元在材料中含量过大,会对材料整体性能产生影响。因此,综合两方面因素来确定添加自愈合单元的量。(3)位置。自愈合单元应该存在于最可能产生裂纹的区域,裂纹一旦产生就能及时被粘流态的愈合相封填。(4)制备方法。愈合涂层的制备方式多种多样,有浆料涂覆法、CVD 法、反应生成法、离子注入法、生带法等。各种方法制备涂层控制精度不同,对愈合效果的影响也较大。基体和界面中存在的自愈合单元一般在材料成型过程中加入材料中,加入的方式决定了单元的分散程度。

自愈合单元根据其存在的位置可分为涂层型、基体型和界面型。三种单元的愈合机理相似,但是由于所处的位置不同,作用温区不同,周围介质不同,对材料的成分、性能要求也不尽相同。

2 自愈合单元类型

2.1 涂层型自愈合单元

涂层型自愈合单元是研究最多、实用化程度最高的一类自愈合单元。涂层法是 CMC-Cr 材料实现高温长时抗氧化的主要方法,从最早的单涂层、双涂层发展到多层复合结构涂层^[14]和梯度结构涂层^[15],涂层的抗氧化能力得到显著提高。梯度结构实现成分梯度渐变,但热应力只是被减小,而非完全消除。在使用过程中,涂层或多或少都会有裂纹的生成,这些裂纹给涂层的防护效果带来致命的损伤。自愈合单元的加入,能够使这一损伤减弱,具有自愈合能力被看作抗氧化涂层必备的性质之一。

涂层型自愈合单元一般作为单独的一层存在于多层复合涂层体系中,也有人称之为封填层(self sealing layer)。早在 1934 年有人提出了利用玻璃做封填层的方案。之后,封填层成为抗氧化涂层中重要的一层,自愈合单元的选材范围日益增大,结构日益复杂,制备方法也日益精细。

2.1.1 低温愈合(LTS)

低温涂层采用的自愈合单元主要是硼及硼化物。硼在高温下氧化生成 B_2O_3 , B_2O_3 在 600~1100℃ 内的黏度使其容易形成一层薄的保护膜,并且它对 SiC, Si_3N_4 润湿性很好,易于流入裂纹,是最早采用的愈合物质。但是 B 作为玻璃网络形成体元素,它的加入会增大氧在 SiC 层中的扩散速度,而且这种含硼涂层的氧化产物在 1000℃ 以上具有较大的挥发性且对潮湿敏感,因此高温下的应用受到限制。

B_4C 为常用的硼化物自愈合单元,它在氧化后生成 B_2O_3 和 CO_2 ,其体积膨胀率大约为 250%,因此具有较好的裂纹愈合功能。但是由于反应产物中有气相物质生成,对外层和内层结合力有不良影响。而 TiB_2 和 Si_3B_4 在氧化后生成两种非气相氧化物(分别为 TiO_2 和 B_2O_3 , SiO_2 和 B_2O_3),效果较好。

硼硅酸盐是一种性能稳定、愈合温度可微调的自愈合单元。成来飞等^[16]发现硼硅酸盐的有效愈合温度范围为 700~900℃。C. Isola^[17]采用硼硅酸盐玻璃作为 C/C 复合材料的抗氧化涂层,能够在 1100℃ 下 60h, 1200℃ 下 20h 内保持稳定。

2.1.2 中温愈合(MTS)

中温使用涂层多以 SiC 和 Si_3N_4 为自愈合单元^[18~21]。SiC 高温下氧化生成的 SiO_2 ,能够形成一层玻璃质保护膜,有效阻止氧的扩散渗透,因此具有一定的自愈合性质。研究表明, SiC 作为 C/C 复合材料抗氧化涂层时,在 1650℃ 具有较高的抗氧化能力^[22]。

Si_3N_4 高温下氧化也生成 SiO_2 , 同时有气体放出, 愈合机理与 SiC 相似。硅基自愈合单元的抗氧化有效性限制在 $1200\sim 1700\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 低于或者高于该范围均难以实现抗氧化任务。

2.1.3 高温愈合(HTS)

随着对复合材料高温要求的进一步提高, 适合于高温的自愈合单元不断涌现, 主要有 MoSi_2 , HfSi_2 , TaSi_2 , Y_2SiO_5 , ZrSiO_4 等。其中, MoSi_2 (膨胀系数为 $8.13\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 是研究最多的一种材料^[23], 它的氧化方式和产物受到氧分压和温度的影响。在高温、高氧分压(如 $T>1420^\circ\text{C}$, $P>104\text{ Pa}$) 的条件下, 氧化生成可挥发性的 MoO_3 和玻璃态 SiO_2 , 阻碍氧化介质的扩散, 减缓氧化。因此, 在 1800°C 氧化气氛下不仅稳定而且还具有自愈合功能。当氧分压较低时, MoSi_2 氧化生成气态 SiO_2 ; 当温度小于 600°C 时, MoO_3 不挥发且阻碍形成致密的 SiO_2 膜层, 导致涂层剥落。 MoSi_2 在高温区有很好的抗氧化效果, 但是其膨胀系数与 C/C 复合材料(膨胀系数约为 $1.12\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 相差很大, 单独使用会导致涂层的开裂和剥落。

2.1.4 复合愈合

以上三种自愈合单元都有一定的自愈合能力, 但是在单独使用时各有缺点: LTS 单元防护温区低, 无法满足高温使用要求; MTS 单元使用温度为 $1200\sim 1700^\circ\text{C}$; 而 HTS 单元的膨胀系数与基体差异大, 物理相容性差。为了进一步提高抗氧化性能, 人们提出对性能不同的自愈合单元进行复合。

在 LTS 单元中加入高熔点物质作为添加剂, 或者与 LTS 单元发生反应生成高熔点物质, 改变其软化温区。通过愈合物质与添加剂成分和配比设计能够实现愈合温度的可控调整, 从而满足实际需要。例如: 在碳化硼中加入金属氧化物(如 Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , CaO 等)制备封填层, 在高温过程中反应得到金属硼化物, 从而克服 B_2O_3 的两大缺点, 抗氧化能力提高到 1100°C 。

将 LTS 单元之间相互复合, 可拓宽低温下使用的防护温度区间, 调整愈合层膨胀系数, 减弱层内热应力, 提高抗热冲击性能。有人用硅酸盐与氧化硼复合作为自愈合单元, 将其和酚醛树脂混合为涂层材料, 涂刷在碳材料基体上, 烘干后于惰性气氛中 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 焙烧, 制得的氧化硼玻璃涂层, 可使 C/C 复合材料在 1000°C 氧化 1h, 氧化失重在 1% 以下, 1000°C 至室温交替热循环 10 次以上, 氧化失重仅为 1.1%。

将 LTS 单元与 MTS 单元复合, 利用 LTS 的低温性能消除 MTS 的温度盲区, 实现升温过程中的全温

防护。 $\text{B}_4\text{C}/\text{SiC}$ 二元复合涂层, 高温下 B_4C 及 SiC 先与氧反应, 生成稳定 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 二元体系, 它既可以通过 B_2O_3 的流动性携带 SiO_2 对内层的裂纹进行愈合, 又可以形成稳定且致密的阻氧屏障, 掩蔽 C/C 复合材料基体表面的氧化反应活性中心, 达到双重抗氧化效果, 其有效防护温度可达 1200°C 。在其表层增加 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (MAS) 玻璃陶瓷涂层, 可进一步降低氧化速率^[24]。

将 HTS 单元与 MTS 单元复合, 综合 MTS 的优秀相容性和 HTS 的优异高温性能, 并使二者缺陷适度弥补。由 MoSi_2/SiC ^[25] 复合涂层作为玻璃密封层, 可承受的温度为 1300°C 。 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MoSi}_2$ ^[26] 作为复合涂层, 进一步将抗氧化温度提高到 $1400\sim 1450^\circ\text{C}$ 。吴剑锋^[27] 利用 $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (BAS) 微晶玻璃作为涂层, 调整残余玻璃相与高熔点的钡长石的含量^[28] 有效改变自愈合的温度区间, 实现抗氧化作用。

以硅-金属高温玻璃体系为封填层的复合梯度涂层是目前最具发展前途的玻璃涂层, 它的技术关键是以 $\text{Si}(\text{W}, \text{Ta})\text{-(Zr, Cr)}$ 高温玻璃体系作为封填层^[29]。这种硅-金属体系在高温下经氧化可形成稳定的玻璃体系, 其裂纹愈合温度为 900°C , 即使升温至 1700°C 也能保持良好的热稳定性。有报道指出, 此类抗氧化涂层可以在 $1650\sim 1750^\circ\text{C}$ 的有氧条件下工作 $80\sim 100\text{ h}$ 。

各种涂层型愈合单元的使用温度范围和优缺点如表 1 所示。

2.2 基体型自愈合单元

基体型自愈合单元是指存在于基体中的自愈合单元, 其作用机理与涂层型相似。但是, 由于基体中裂纹出现的温区与机制不完全相同, 不同的基体所适用的愈合单元也不同。

对于炭基 CMC-Cr , 由于基体本身的抗氧化性能较差, 缺陷的出现将直接导致材料氧化失效, 因此具有自愈合能力可使其得到有效保护。常用的自愈合单元主要是硼、硅、钎、锆等化合物的精细粒子。利用硼化物在高温下被氧化为玻璃态固熔体所形成的具有自弥合功能的保护膜, 有效地对 C/C 复合材料表面缺陷进行掩蔽, 减少了氧化活性中心, 并进一步为氧气的内部扩散提供屏障^[30]。当其在高温下与氧化介质接触时发生氧化, 在基体中形成可移动的玻璃相, 阻止氧化介质进一步扩散。这一方法可实现短期防护, 效果明显。存在的主要问题是精细粒子在基体中的均匀分布较难实现, 且加入量大时, 可能对基体性能有一定影响。美国的研究人员以 B_2O_3 为主要阻氧成分, 并混入一定化

表 1 涂层型愈合单元的性能
Table 1 Characters of self sealing materials for coatings

	Composition	Effective sealing temperature/ °C	Sealing material	Advantage	Disadvantage
LTS	B, B ₂ O ₃	600 1000	B ₂ O ₃	Excellent wettability on carbon and SiC	Volatilization above 1000 °C, sensitive to moisture
	B ₄ C			Volume expansion during oxidation	Gas resultant, low binding strength
	TiB ₂ Si ₃ B ₄	700 900	Borosilicate glass	Higher sealing temperature	Volatilization of B ₂ O ₃
	Borosilicate			Adjustable sealing temperature	Lower sealing temperature
MTS	SiC, Si ₃ N ₄	1200 1700	SiO ₂	Good compatibility with base materials	Bad sealing ability at lower temperature, gas resultant
HTS	MoSi ₂ , HfSi ₂ , TaSi ₂	1200 1800	SiO ₂	Higher sealing temperature	High thermal expansion coefficient, cracks
	Y ₂ SiO ₅ , ZrSiO ₄		Silicate	Low thermal expansion coefficient, good compatibility	High preparation temperature, narrow sealing temperature range
CSL	B ₄ C + (Na ₂ O, K ₂ O, Al ₂ O ₃ , CaO)	600 1100	B ₂ O ₃	Prevention of volatilization of B ₂ O ₃	Lower sealing temperature
	Silicate+ B ₂ O ₃	600 1000	B ₂ O ₃ , silicate	Adjustable thermal expansion coefficient, high anti shock ability	
	B ₄ C+ SiC	600 1200	B ₂ O ₃ , SiO ₂	Protection from lower temperature to higher temperature	
	(MoSi ₂ , ZrC, HfC) + SiC	600 1930	SiO ₂	Good compatibility and higher sealing temperature	

学计量的碱金属,碱土金属氟化物(NaF, MgF₂, CaF₂)使改性后的 C/ C 复合材料具有 1200 °C 的高温抗氧化能力。基体中的氟化物在高温工作过程中不断释放氟气,抑制氧化过程。

蔡大勇等^[31, 32]将硼玻璃加入炭基 CMC-C_f 基体中,发现随着硼玻璃含量的增加,C/ C 复合材料的显气孔率逐渐降低,抗氧化能力逐渐增强;当硼玻璃的含量超过 9% 以后这一提高趋势减缓。张伟刚^[33]研究了添加纳米 SiC 和 B₄C 的炭基 CMC-C_f,发现在 1088 °C 以下氧化气氛中该材料具有良好的自我保护能力,而在此温度以上,由于生成的 B₂O₃ 大量挥发,使自愈合作用形成的保护膜破坏。还有研究将金属氧化物(ZrO₂),金属硼化物(ZrB₂) 加入基体中,利用其高熔点特性将自愈合温度范围进一步提高。关于基体型自愈合单元的研究进展较缓慢,并且防护温区较低。

碳化硅基 CMC-C_f 材料由于碳化硅在高温下氧化生成 SiO₂,具有自愈合能力,所以外加自愈合单元研究较少,在低温下适用的自愈合材料与炭基相似。

Lamouroux 等^[8]设计了自愈合基体碳纤维增强复合材料,采用 Al₂O₃, Al₂O₃ · 2SiO₂, 稳定化 ZrO₂ 或 SiO₂ 基玻璃陶瓷等作为基体。Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ (LAS), SrO-Al₂O₃-SiO₂ (SAS), CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS), BaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (BMAS)^[34] 和 BAS^[35]

等微晶玻璃系统作为 CMC-C_f 的基体已经被广泛研究,这种微晶玻璃基体可以在玻璃生成温度以上进行黏性流动以使复合材料达到致密,然后通过高温陶瓷化提高其熔点^[2, 7],但是还未进入实际应用阶段。

基体型自愈合单元能够有效愈合基体中的缺陷,防护氧化介质的侵入,但是单独使用时防护温区较低,且用量大时会影响材料的力学性能。

2.3 界面型自愈合单元

由于纤维与基体的性能存在诸多差异,常常会在二者之间加入一层或多层过渡层作为界面,弱化热应力并强韧界面^[36- 38]。通常碳纤维的界面相主要由热解炭(PyC) 组成,这种热解炭与碳纤维的相容性很好,与炭基体或者碳化硅基体相容性也好。但是热解炭的抗氧化能力差,不能作为碳纤维的抗氧化屏障。

在界面中加入自愈合单元,如 SiC, BN, 玻璃等,能够在高温下生成软化的玻璃相,形成保护膜层防止氧化介质的进一步侵入。R. Naslain^[39]将 nm 尺度上的柔性 X 材料(如热解碳)与刚性玻璃形成材料 Y(如 SiC) 复合, SiC 会在足够高的温度下氧化生成 SiO₂ 玻璃,防止柔性材料的氧化,制备出了自愈合多层(X-Y) 界面相。

在热解炭中弥散加入自愈合单元,会因为性能的不匹配出现一系列问题,因此开发了由多层物质组成

的层状结构界面相,如: C/SiC/C/SiC/C/SiC, SiC/C/BN/glass ceramic 等^[40]。多层界面能够满足界面相容性的要求,又能改变裂纹在界面层中的扩展方向,阻止裂纹贯穿界面层。另外,多层结构中加入的 SiC, BN 和玻璃层作为自愈合单元,在高温下具有一定的自愈合能力,能够消耗侵入的氧化介质并与之反应生成玻璃态物质,及时愈合界面上裂纹,作为氧化介质与碳纤维接触的最后屏障来进一步提高材料的抗氧化性。

由于界面微结构特性,无论是自愈合单元材料的选择、含量的确定、分布均匀性还是材料性能对工艺的敏感程度,对设计与制备的精细程度要求较高,因此研究不甚充分。

2.4 复合型自愈合单元

单独使用涂层自愈合、基体自愈合或者界面自愈合都有一定的局限性,已经有研究人员提出将二者或三者之间复合使用。美国 GA 技术公司研发了一种名为 VLG-25/IMCG-3 的复合保护材料。该材料是由硼玻璃形成基体型自愈合单元、硼玻璃形成涂层型自愈合单元,CVD 沉积碳化硅外层组成,拥有低于 1500℃ 有限寿命,可在室温到 1370℃ 间热循环下达几百小时。张立同^[41]提出多元多层微结构,对表面、界面、基体同时进行自愈合改性,在每个结构单元内都层层设防,形成环环相扣的多级自愈合防御体系,实现全方位、长时效自愈合。

3 自愈合碳纤维增强陶瓷基复合材料的应用

具有自愈合能力的 CM-G-Cr 复合材料主要在高温氧化介质环境下使用。在航空航天领域主要用来制作发动机的喷管和燃烧室。早在 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和机翼前缘。NASA 曾经研究过 Cr/BAS 复合材料^[42]用于涡轮发动机的热端部件,如涡轮发动机的消耗管道、涡轮泵旋转体、喷管等。NASA Lewis 研究中心制备的 Cr/SiC 涡轮发动机在燃烧环境及相应热机械载荷作用下其材料的耐热和力学疲劳性能良好,耐高含氢气体环境性能优异。此外,CM-G-Cr 复合材料还可以应用于核反应堆的防护材料。

4 结束语

综合各种自愈合单元来看,硼元素和硅元素在自愈合体系中占据了重要地位。自愈合实现的关键是玻璃态物质,利用其低温下为固态、高温下为粘流态的特

性,来实现裂纹的愈合,也可以说,愈合与玻璃相密切相关,研究愈合要以对玻璃相的研究为基础。

目前研究中需着重解决的问题有:(1)新型全温区自愈合单元的设计。目前的自愈合单元,无论是硅基还是硼基,主要针对某一特定温区作用,并且愈合温区范围一般较窄。但是实际应用中,复合材料需要全温区的防护^[43],而这种能够用于全温区、长时间的自愈合单元很少,还有待于进一步研究开发;(2)多重多级全方位自愈合体系的设计。将三种自愈合单元复合使用,在材料表面、界面、基体等结构单元处,设置合适量的自愈合单元,达到在裂纹生成的瞬间就能及时的将其愈合的目的,从而将自愈合单元的保护作用发挥到最佳。这种全方位、层层防御体系将是未来自愈合 CM-G-Cr 的重要发展方向。

参考文献

- [1] TRABANDT U, ESSER B, KOCH D, et al. Ceramic matrix composites life cycle testing under reusable launcher environmental conditions[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2005, 2(2): 150-161.
- [2] PREWO K M, BRENNAN J J, LAYDEN G K. Fiber reinforced glasses and glass ceramics for high performance applications[J]. American Ceramic Society Bulletin, 1986, 65(2): 305-313.
- [3] MUN J, PARK C, BIYOON, et al. A study of the effect of various inhibitors in C/C composites[J]. Journal of Material Science, 1995, 30(15): 29-34.
- [4] 张玉娣,周新贵,张长瑞. Cr/SiC 陶瓷基复合材料的发展与应用现状[J]. 材料工程, 2005, (4): 60-63.
- [5] BOCCACCINI A R, KERN H, DLOUHY I. Determining the fracture resistance of fibre reinforced glass matrix composites by means of the chevron notch flexural technique[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 308(1-2): 111-117.
- [6] BIANCHI V, GOURSAT P, SINKLER W. Carbon fiber reinforced (YMAS) glass ceramic matrix composites. I. preparation, structure and fracture strength[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1997, 17(1): 482-500.
- [7] YIN X W, CHENG L F, ZHANG L T, et al. Study on G-fiber reinforced ceramic matrix composites[J]. ACTA Metallurgica Sinica, 1999, 12(5): 1094-1098.
- [8] LAMOUROUS F, BERTRAND S, PAILLER R, et al. A multilayer ceramic matrix for oxidation resistant carbon fibers reinforced CMCs[J]. Key Engineering Materials, 1999, 164-165: 365-368.
- [9] MEI H, CHENG L F, ZHANG L T, et al. Effect of temperature gradients and stress levels on damage of C/SiC composites in oxidizing atmosphere[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 430(3): 14-19.
- [10] MENTZ J, MULLER M, BUCHKREMER H P, et al. Carbon fibre reinforced carbon composite filled with SiC particles forming a porous matrix[J]. Materials Science and Engineering A,

- 2006, 425(1-2): 64-69.
- [11] BOITIER G J V, CHERMANT J L. Carbon fiber "nanocrep" in creep tested C/SiC composites[J]. Scripta Materialia, 1998, 38(6): 937-943.
 - [12] BOITIER G S D, CHERMANT J L, VICENS J. Microstructural investigation of interfaces in CMCs[J]. Composites: Part A, 2002, 33: 1467-1470.
 - [13] 魏玺. 3D C/SiC 复合材料氧化机理分析及氧化动力学模型[D]. 西安: 西北工业大学硕士学位论文, 2004.
 - [14] ROOS E, MAILE K, BERRETH K, et al. Chemical vapour deposition of PyC-Si_xC_y-SiC-Si₃N₄ multilayer with graded C/SiC transition[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 180-181(4): 65-69.
 - [15] KIM J I, KIM W J, CHOI D J, et al. Design of a C/SiC functionally graded coating for the oxidation protection of C/C composites[J]. Carbon, 2005, 43(8): 1749-1757.
 - [16] CHENG L F, XU Y D, ZHANG L T, et al. Effect of glass sealing on the oxidation behavior of three dimensional C/SiC composites in air[J]. Carbon, 2001, 39(8): 1127-1133.
 - [17] ISOLA C, APPENDINO P, BOSCO F, et al. Protective glass coating for carbon/carbon composites[J]. Carbon, 1998, 36(7-8): 1213-1218.
 - [18] SHEEHAN J E. Oxidation protection for carbon fiber composites[J]. Carbon, 1989, 27(5): 709-715.
 - [19] ZHU Y C, OHTANIS, SATO Y, et al. Formation of a functionally gradient (Si₃N₄+SiC)/C layer for the oxidation protection of carbon/carbon composites[J]. Carbon, 1999, 37(9): 1417-1423.
 - [20] CHENG L F, XU Y D, ZHANG L T, et al. Oxidation and defect control of CVD SiC coating on three dimensional C/SiC composites[J]. Carbon, 2002, 40(12): 2229-2234.
 - [21] FU Q G, LI H J, LI K Z, et al. SiC whisker toughened MoSi₂-SiC coating to protect carbon/carbon composites against oxidation[J]. Carbon, 2006, 44(9): 1866-1869.
 - [22] KWON O S H S H, HWAN K. The improvement in oxidation resistance of carbon by a graded SiC/SiO₂ coating[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(6): 3119-3124.
 - [23] ZHAO J, GUO Q G, SHI J L, et al. SiC/Si₃N₄/SiO₂ oxidation protective coatings for carbon materials[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3-4): 1861-1865.
 - [24] SCHULTE F J, SCHMIDT J, TAMME R, et al. Oxidation behaviour of C/G SiC coated with SiC-B₄C-SiC-cordierite oxidation protection system[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 386(1-2): 428-434.
 - [25] FU Q G, LI H J, LI K Z, et al. SiC whisker toughened MoSi₂-SiC coating to protect carbon/carbon composites against oxidation[J]. Carbon, 2006, 44(9): 1866-1869.
 - [26] HONG S J, VISWANATHAN V, REA K, et al. Plasma spray formed near net shape MoSi₂-Si₃N₄ bulk nanocomposites structure property evaluation[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 404(1-2): 165-172.
 - [27] 吴剑锋. 低温烧结 BaO-Al₂O₃-SiO₂ 系微晶玻璃析晶特性及应用研究[D]. 长沙: 国防科技大学硕士学位论文, 2006.
 - [28] 芦玉峰, 堵永国, 肖加余, 等. XRD 法测定微晶玻璃晶相含量的研究[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(12): 1488-1493.
 - [29] 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°C[J]. Carbon, 1999, 37(6): 977-981.
 - [30] MCKEE D W. Borate treatment of carbon fibers and carbon/carbon composites for improved oxidation resistance[J]. Carbon, 1986, 24(6): 737-741.
 - [31] 蔡大勇, 李东春. 基体改性剂含量对 C/C 复合材料抗氧化性能的影响[J]. 炭素, 2000, (3): 6-8.
 - [32] 蔡大勇, 何巨龙. 基体改性的 C/C 复合材料高温下的氧化行为[J]. 炭素技术, 2000, (2): 24-26.
 - [33] 张伟刚, 周龙江. 纳米陶瓷/炭复合材料自愈合抗氧化行为[J]. 材料研究学报, 1997, 11(5): 487-490.
 - [34] EDDY V, MARTINE W, BIEST O V D. Influence of the laminate lay up on the fatigue behaviour of SiC fibre/BMAS matrix composites[J]. Composites: Part A, 1999, 30(6): 23-35.
 - [35] BANSAL N P, SETLOCK J A. Fabrication of fiber reinforced celsian matrix composites[J]. Composites: Part A, 2001, 32(10): 21-29.
 - [36] VALERIE B, PAUL G, MENESEIER E. Carbon fiber reinforced (YMAS) glass ceramic matrix composites. IV. thermal residual stresses and fiber/matrix interfaces[J]. Composites Science and Technology, 1998, 58(4): 9-18.
 - [37] KUNTZ M M B, GRATHWOHL G. Residual stresses in fiber reinforced ceramics due to thermal expansion mismatch[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76(10): 2607-2612.
 - [38] 尹洪峰, 徐永东, 成来飞. 界面相对碳纤维增韧碳化硅复合材料性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(1): 1-5.
 - [39] NASLAIN R. The concept of layered interphases in SiC/SiC[J]. Ceramic Transactions, 1995, 58: 23-26.
 - [40] HEURTEVENT F. (PyC-SiC) nanoscale multilayered materials: application to interphases in the most natural composites[D]. France: University Bordeaux, 1996.
 - [41] 张立同, 成来飞, 徐永东, 等. 自愈合碳化硅陶瓷基复合材料研究及应用进展[J]. 航空材料学报, 2006, 26(3): 226-231.
 - [42] BANSAL N P. Celsian formation in fiber reinforced barium aluminosilicate glass ceramic matrix composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 342(1-2): 23-27.
 - [43] 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.
- 基金项目: 国家高科技研究发展计划(863 计划)资助项目(2004AA32G090); 国家重点基础研究“973”发展计划资助项目(613533)
- 收稿日期: 2007-07-17; 修订日期: 2007-11-12
- 作者简介: 郑晓慧(1982—), 博士, 主要从事高温结构材料抗氧化涂层的研究, 联系地址: 国防科技大学航天与材料工程学院 501 教研室(410073)。E-mail: zheng_nudt@163.com