

特约专栏

# 化学气相沉积 ZrC 陶瓷涂层的微观结构和抗烧蚀性能

熊翔, 孙威, 李国栋, 张红波, 肖鹏, 陈招科

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙 410083)

**摘要:** 为了提高碳/碳(C/C)复合材料的抗烧蚀性能, 在C/C基体上成功制备了碳化锆(ZrC)高温抗烧蚀涂层。用常压化学气相沉积法, 前驱体选用  $\text{ZrCl}_4 + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 + \text{Ar}$  体系。通过调节  $\text{C}_3\text{H}_6$  的流量, 制得3种碳锆原子比的ZrC陶瓷涂层( $\text{ZrC}_{1.0} + \text{C}$ ,  $\text{ZrC}_{1.0}$ ,  $\text{ZrC}_{0.7}$ )。分析了不同碳锆比ZrC涂层的相组成和形貌差异, 研究了碳锆比对ZrC陶瓷涂层的烧蚀性能的影响。结果表明, 3种ZrC涂层都可有效提高C/C复合材料的抗烧蚀性能, 但由于微观结构特征不同, 3种涂层显示不同的烧蚀性能和烧蚀机制。其中,  $\text{ZrC}_{0.7}$ 涂层试样烧蚀后, 表面形成致密的氧化物层, 烧蚀性能最佳, 烧蚀240 s后质量烧蚀率和线性烧蚀率分别为  $1.1 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  和  $0.3 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$ 。

**关键词:** 碳化锆; 化学气相沉积; 碳/碳复合材料; 烧蚀; 氧化

**中图分类号:** TQ174.75; U465.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)11-0018-07

## Microstructures and Ablative Properties of ZrC Coating by Chemical Vapor Deposition

XIONG Xiang, SUN Wei, LI Guodong, ZHANG Hongbo, XIAO Peng, CHEN Zhaoke  
(State key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** To improve the anti-ablative properties of carbon/carbon (C/C) composites, the controlled preparation of zirconium carbide (ZrC) coatings of superstoichiometric, stoichiometric, and substoichiometric compositions has been achieved utilizing zirconium tetrachloride and propene precursor gases in an atmospheric pressure chemical vapor deposition system. The ablative properties of coated samples were tested in an oxy-acetylene torch system. The phase compositions and morphological features of the coatings were investigated pre- and post test. The results show that all types of ZrC coatings can protect C/C substrate from ablation. Due to individual microstructure feature,  $\text{ZrC}_{1.0} + \text{C}$ ,  $\text{ZrC}_{1.0}$  and  $\text{ZrC}_{0.7}$  coatings have different ablation resistance and mechanisms. Of the three types of coatings,  $\text{ZrC}_{0.7}$  coating with microaggregate-like textures and fine grains acts as the best anti-ablation barrier which can reduce mass and linear ablation rates to  $1.1 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$  and  $0.3 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$  after 240 s' ablation.

**Key words:** zirconium carbide; chemical vapor deposition; C/C composite; ablation; oxidation

## 1 前言

C/C复合材料具有高强度、高比模量、良好的韧性以及高温下优良的强度保持率、耐蠕变和抗热震等一系列优异的综合性能, 是极佳的隔热抗烧蚀材料, 可广泛用于野战火箭、空空导弹等系列弹箭武器的喷管、发动机衬里和火控系统热防护部件, 也可用于各种航天飞行器高热流部件的热防护, 如导弹弹头、航天器返回舱外表面、固体火箭发动机扩张段和航天飞机轨道等方面。但在有氧条件下, C/C复合材料的起始氧化温度为  $370^\circ\text{C}$ , 当高于  $500^\circ\text{C}$  时, C/C复合材料会迅速氧化、

并发生毁灭性破坏。同时, 在高温和高速气流下, C/C复合材料易被氧化、冲蚀和烧蚀, 烧蚀速率快且与燃烧室气氛压力呈指数关系, 因此, 研制新一代耐氧化、耐烧蚀的C/C复合材料极其重要<sup>[1-5]</sup>。

为了降低C/C复合材料烧蚀率, 国内外公认的作法是利用表面涂层或基体改性技术在C/C复合材料表面或内部涂覆, 或添加难熔金属碳化物<sup>[6-10]</sup>。所用难熔金属碳化物有碳化钨(WC)、碳化钽(TaC)、碳化锆(ZrC)和碳化硅(SiC), 其中HfC, TaC, ZrC是可用于航天航空的最难熔的3种碳化物。多采用化学气相沉积/化学气相渗透(CVD/CVI)、化学气相反应(CVR)、液相浸渍和涂覆工艺。迄今为止, HfC, TaC, HfC + TaC都已成功地用于C/C复合材料的表面涂层和基体改性, 并使烧蚀率成倍降低<sup>[11-17]</sup>。相对HfC和TaC而言, 只

收稿日期: 2011-09-24

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2011CB605805)

通信作者: 熊翔, 男, 1963年生, 教授, 博士生导师

有极少量文献报道了 ZrC 改性 C/C 复合材料, 还未见 ZrC 用于 C/C 复合材料表面保护涂层<sup>[18]</sup>。而 ZrC 拥有比 HfC 和 TaC 2 种碳化物更高的比强度, 比模量, 以及更低的制备成本<sup>[19]</sup>。因此, 制备 C/C 基 ZrC 陶瓷耐烧蚀保护涂层具有重要的意义。

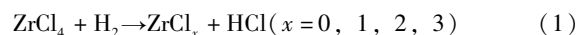
本文采用常压化学气相沉积法, 在 C/C 基体上制备了 ZrC 陶瓷涂层。通过调节参与反应前驱气体的比例, 获得了不同锆碳原子比的 ZrC 涂层。分析了不同锆碳比 ZrC 涂层的微观结构特征, 研究了锆碳比对碳化锆涂层样品氧乙炔焰烧蚀性能的影响。

## 2 实验

### 2.1 碳化锆涂层的制备

实验选用尺寸为  $\Phi 30\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ , 密度为  $1.8\text{ g/cm}^3$

的针刺 C/C 复合材料作为沉积基底。沉积之前, 样品经过抛光, 去脂和酒精清洗。化学气相沉积 ZrC 所选用的系统为  $\text{ZrCl}_4 + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ 。其中, Ar 作为载气和稀释气体;  $\text{H}_2$  作为还原性气体;  $\text{C}_3\text{H}_6$  作为碳源气体。作为 Zr 源的固体粉末  $\text{ZrCl}_4$  (常温常压) 由特定的送粉装置直接送入沉积炉<sup>[20]</sup>, 再由 Ar 载入反应区生成  $\text{ZrCl}_4$  蒸气。在 C/C 基体表面生成 ZrC 的反应如下:



通过有效调节  $\text{ZrCl}_4$  与  $\text{C}_3\text{H}_6$  的输送速度, 制备出 3 种不同成分的 ZrC 涂层, 具体的工艺参数见表 1。

表 1 CVD-ZrC 实验工艺参数

Table 1 The process parameters of ZrC coating by chemical vapor deposition

	Deposition Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Deposition Pressure/Pa	Deposition Time/h	Transfer rate/ $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$	Volume flow rate / $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$		
				$\text{ZrCl}_4$	$\text{C}_3\text{H}_6$	Carrier Ar	Dilute Ar
1	1 350	$1.01 \times 10^5$	3	1.8	100	400	400
2	1 350	$1.01 \times 10^5$	3	1.8	50	400	400
3	1 350	$1.01 \times 10^5$	3	1.8	30	400	400

### 2.2 涂层样品烧蚀性能测试

在按照 GJB323A-96 设计的氧乙炔焰烧蚀仪上, 对制备的 ZrC 涂层样品进行了烧蚀性能测试。表 2 是氧乙炔焰烧蚀实验条件。

表 2 氧乙炔焰烧蚀试验条件

Table 2 The ablative experimental conditions of oxyacetylene torch system

	Title	Unit	Value
Normal state	Total flux	L/h	2 628
	$\text{O}_2$	L/h	1 512
	$\text{C}_2\text{H}_2$	L/h	1 116
	$\text{O}_2:\text{C}_2\text{H}_2$		1.35
	$\text{O}_2$	MPa	0.4
	$\text{O}_2$		$\geq 99.2\%$
	$\text{C}_2\text{H}_2$	MPa	0.095
	$\text{C}_2\text{H}_2$		$\geq 98\%$
	Heat flux	$\text{kW/m}^2$	$4\,186.8 \pm 418.68$

比色高温计测量得到的上述烧蚀条件下氧乙炔焰的最高温度达  $2\,800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。将制备的各组试样, 分别进行 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 s 烧蚀实验, 烧蚀时间由控制柜精确控制。

采用精度为  $0.1\text{ mg}$  的 Adventure<sup>TM</sup> 电子天平测量样品烧蚀前后的质量变化, 采用精度为  $0.01\text{ mm}$  的测厚仪

测量样品烧蚀前后的厚度变化。试样的质量烧蚀率可由公式(5)计算,

$$R_m = \Delta m / t = (m_1 - m_2) / t \quad (5)$$

式中,  $R_m$  是试样质量烧蚀率, 单位  $\text{g/s}$ ;  $m_1$  是试样原始质量, 单位  $\text{g}$ ;  $m_2$  是试样烧蚀后的质量, 单位  $\text{g}$ ;  $t$  是烧蚀时间, 单位  $\text{s}$ 。试样的线烧蚀率可由公式(6)计算,

$$R_d = \Delta d / t = (d_1 - d_2) / t \quad (6)$$

式中,  $R_d$  是试样线烧蚀率, 单位  $\text{mm/s}$ ;  $d_1$  是试样的原始厚度, 单位  $\text{mm}$ ;  $d_2$  试样烧蚀后最小厚度, 单位  $\text{mm}$ ;  $t$  是烧蚀时间, 单位  $\text{s}$ 。

### 2.3 涂层表征

用日本理学 D/max2550VB + 18kW 转靶 X 射线衍射仪(XRD) ( $\text{CuK}\alpha$ ) 分析了涂层烧蚀前后的相组织变化。用 JEOL-6360LV 扫描电子显微镜(SEM) 观察了涂层烧蚀前后的表面形貌变化。采用 XPF-500 偏光光学显微镜观察了涂层烧蚀后的截面形貌。

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同锆碳比的碳化锆涂层

图 1 是在 3 种不同的制备条件下, ZrC 涂层典型的 X 射线衍射谱。根据标定结果, 3 种涂层分别由  $\text{ZrC}_{1.0}$  + C,  $\text{ZrC}_{1.0}$  和  $\text{ZrC}_{0.7}$  相构成, 即涂层的锆碳原子比分别

大于 1, 等于 1 和小于 1。为方便起见, 3 种涂层命名为  $\text{ZrC}_{1.0} + \text{C}$ ,  $\text{ZrC}_{1.0}$  和  $\text{ZrC}_{0.7}$ 。从图 1b, c 和 d 可以看出, 锆碳比不同的涂层具有不同特征的形貌组织。 $\text{ZrC}_{1.0} + \text{C}$  涂层由无定形碳和  $\text{ZrC}_{1.0}$  晶粒构成, 该涂层的表面形貌 (图 1b) 由大小不一的胞状颗粒堆砌而成, 胞状颗粒的尺寸在  $1 \sim 3 \mu\text{m}$  范围。胞状颗粒之间部分融合。这种典型的胞状组织形貌与文献报道的热解碳形貌相似。作者认为  $\text{ZrC}_{1.0} + \text{C}$  涂层是一种纳米  $\text{ZrC}$  增强非晶碳复合涂层。 $\text{ZrC}_{1.0}$  涂层的衍射峰强度在 3 种涂层中最强, 峰型

也更为尖锐, 说明涂层含有微晶尺寸较大的晶粒。该涂层的表面形貌 (图 1c) 充分证实了这一点, 涂层中依次排列着  $5 \mu\text{m}$  左右的柱状晶粒。形成柱状晶是由于锆碳比适当, 没有热解碳的阻隔,  $\text{ZrC}$  晶体生长迅速造成的。 $\text{ZrC}_{0.7}$  涂层的衍射峰发生更加明显的变化, (111) 衍射峰明显减小, (200) 衍射峰明显增强。扫描电镜照片 (图 1d) 显示涂层中有较多的类熔融态颗粒聚集区, 形成这种形貌的原因是没有足够的碳原子插入锆晶格的八面体孔穴, 使颗粒显示一定的金属流动性。

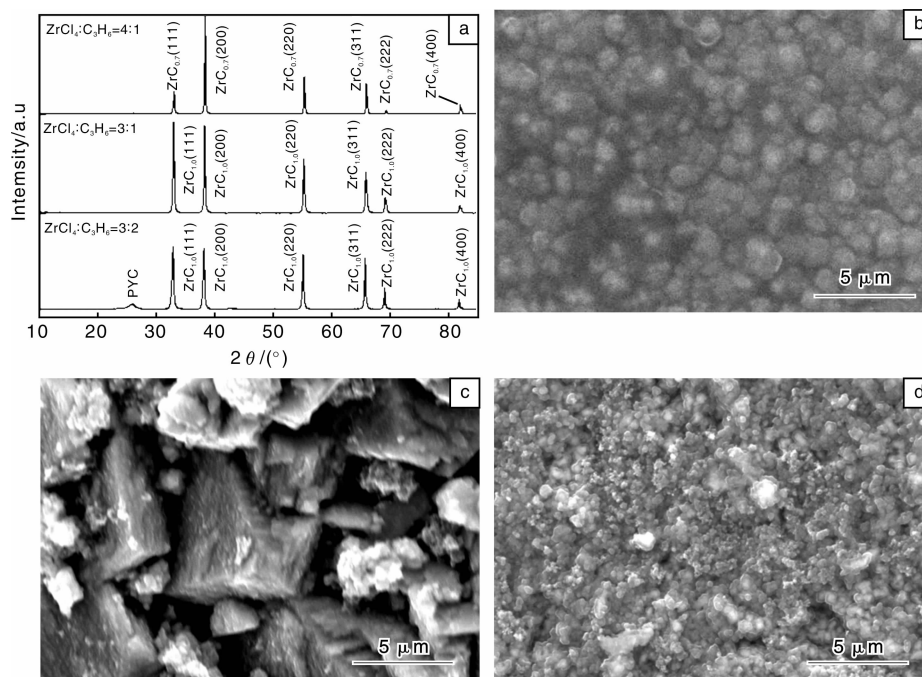


图 1 不同制备条件下  $\text{ZrC}$  涂层的 X 射线衍射谱与表面扫描电镜照片: (a)  $\text{ZrC}$  涂层 X 射线衍射谱, 由下而上依次为条件 1, 条件 2 和条件 3, (b) 条件 1,  $\text{ZrC}$  涂层表面扫描电镜照片, (c) 条件 2,  $\text{ZrC}$  涂层表面扫描电镜照片, (d) 条件 3,  $\text{ZrC}$  表面扫描电镜照片

Fig. 1 The phase composition and morphologies of  $\text{ZrC}$  coating under different deposition conditions: (a) X-ray diffraction pattern, (b) surface SEM image for condition 1, (c) surface SEM image for condition 2, and (d) surface SEM image for condition 3

### 3.2 3 种涂层试样烧蚀后的结构和形貌特征

图 2 是 3 组涂层样品分别烧蚀 30, 90, 180 和 240 s 后的 X 射线衍射谱。在烧蚀 30 s 的较短时间内, 3 种涂层烧蚀表面中除了含有原有的涂层组织外均出现了稳定的单斜型  $\text{ZrO}_2$  和非稳定的四方晶格  $\text{ZrO}_2$ 。随着烧蚀时间延长至 90 s,  $\text{ZrC}_{1.0}$  和  $\text{ZrC}_{0.7}$  涂层样品表面进一步氧化, 烧蚀表面中原涂层组织相完全消失, 变为多数单斜  $\text{ZrO}_2$  和少量四方  $\text{ZrO}_2$ 。而  $\text{ZrC}_{1.0} + \text{C}$  涂层中, 由于 C 氧化或升华成气体溢出, 使氧化生成的  $\text{ZrO}_2$  无法完全覆盖表面, 因而烧蚀表面组织中仍含有  $\text{ZrC}_{1.0}$  相和热解碳相。烧蚀 180 s 后,  $\text{ZrC}_{1.0} + \text{C}$  涂层氧化层大面积脱落, 残留在样品表面的相组织为热解碳, 四方  $\text{ZrO}_2$  以及少量的单斜  $\text{ZrO}_2$ 。非平衡四方  $\text{ZrO}_2$  相的形成, 是由于靠近基

体附近散热快, 过快冷却所致。进一步烧蚀至 240 s, 样品已经由涂层烧蚀, 转变为基体烧蚀, 相组织中主要是石墨化后的基体碳和残留的  $\text{ZrO}_2$ 。 $\text{ZrC}_{1.0}$  和  $\text{ZrC}_{0.7}$  涂层烧蚀 180 s 后, 涂层全部由单斜  $\text{ZrO}_2$  构成。烧蚀 240 s 后,  $\text{ZrC}_{1.0}$  涂层的氧化层大面积脱落, 残留相与  $\text{ZrC}_{1.0} + \text{C}$  涂层样品烧蚀 180 s 后的情况类似, 说明未转变为基体烧蚀, 这与烧蚀率实验数据一致。而  $\text{ZrC}_{0.7}$  涂层样品的烧蚀表面未脱落, 全部由单斜  $\text{ZrO}_2$  构成, 只是  $(-111)$ ,  $(111)$  晶面取向更加明显。

3 种  $\text{ZrC}$  涂层样品烧蚀 180 s 后, 肉眼可以观察到表面形成白色的氧化层, 由上述 X 射线衍射谱可知, 其主要组成相为  $\text{ZrO}_2$ 。此  $\text{ZrO}_2$  层可起到热障层的作用, 同时可降低烧蚀表面的氧扩散。表面扫描电镜图片进一

步显示  $\text{ZrC}_{1.0} + \text{C}$  涂层(图 3a)烧蚀后形成的  $\text{ZrO}_2$  层呈絮状, 疏松多孔, 与基体的结合力不强, 极易脱落。 $\text{ZrC}_{1.0}$  涂层样品烧蚀后的形貌呈现片状或柱状(图 3b), 并伴随有网状附属物(红圈标定)。这种网状结构是由于中心气流吹落片状或柱状上的部分氧化物, 重新凝固后的形貌。图 3c 显示  $\text{ZrC}_{0.7}$  涂层烧蚀后形成较为致密的氧化层。氧化层中仅含有微孔和微裂纹。致密氧化层的形成得益于  $\text{ZrC}_{0.7}$  涂层的类熔融态颗粒聚集结构。

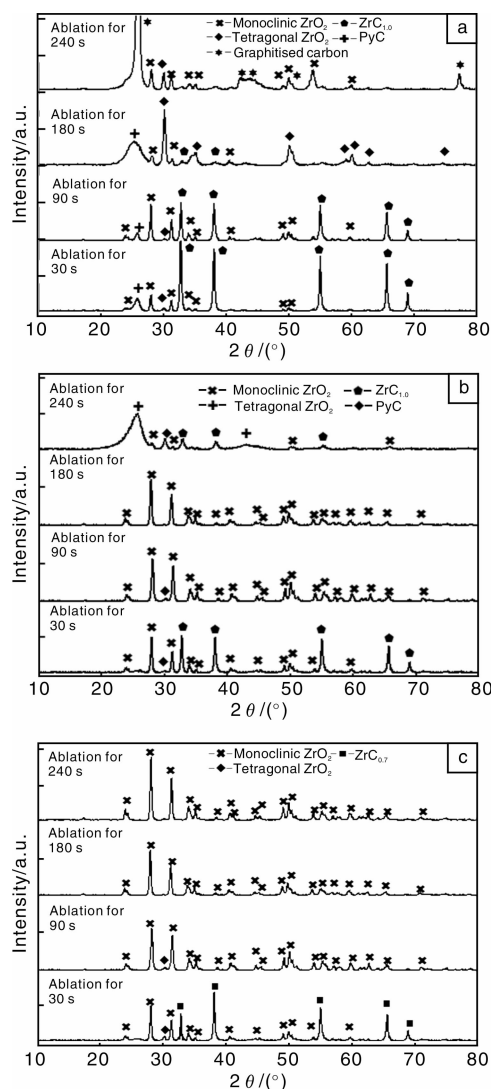


图 2 3 种 ZrC 涂层试样烧蚀 30, 90, 180, 240 s 表面 X 射线衍射谱: (a)  $\text{ZrC}_{1.0} + \text{C}$  涂层, (b)  $\text{ZrC}_{1.0}$ , (c)  $\text{ZrC}_{0.7}$

Fig. 2 Surface X-ray diffraction patterns for three types of ZrC-coated C/C samples after ablation for 30, 90, 180 and 240 s: (a)  $\text{ZrC}_{1.0} + \text{C}$  coated C/C, (b)  $\text{ZrC}_{1.0}$  coated C/C, and (c)  $\text{ZrC}_{0.7}$  coated C/C

图 4 是  $\text{ZrC}_{0.7}$  涂层样品烧蚀 180 s 后的截面形貌偏光显微镜照片。烧蚀后的涂层分为白色的氧化层和紫色 ZrC 层。根据紫色区的明亮程度, 又将紫色的 ZrC 层由上到下分为致密层, 扩散层和原 ZrC 层。作者认为碳锆

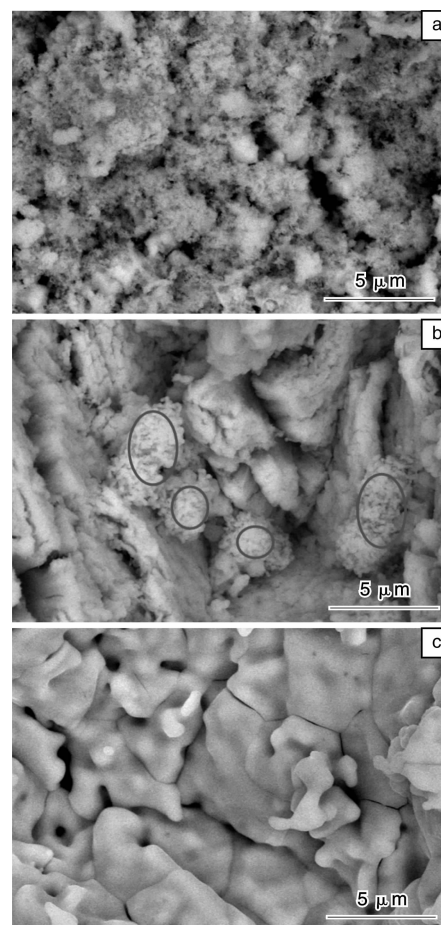


图 3 3 种 ZrC 涂层试样烧蚀 180 s 表面扫描电镜照片: (a)  $\text{ZrC}_{1.0} + \text{C}$ , (b)  $\text{ZrC}_{1.0}$ , (c)  $\text{ZrC}_{0.7}$

Fig. 3 Surface SEM images of three types of ZrC-coated C/C samples after 180 s ablation: (a)  $\text{ZrC}_{1.0} + \text{C}$  coated C/C, (b)  $\text{ZrC}_{1.0}$  coated C/C, and (c)  $\text{ZrC}_{0.7}$  coated C/C

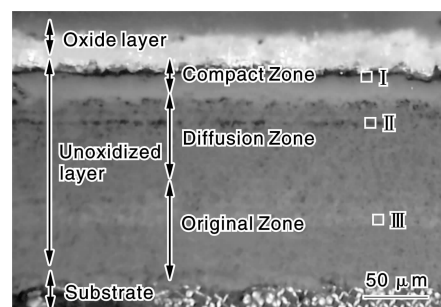


图 4  $\text{ZrC}_{0.7}$  涂层样品烧蚀 180 s 后截面偏光显微镜照片, 对 I 区, II 区和 III 区进行了 X 射线能谱分析

Fig. 4 Cross-section polarizing microscopy image  $\text{ZrC}_{0.7}$  coated sample after 180 s. Micro-area chemical analysis has been carried out for regions I, II and III by energy dispersive X-ray spectrometer

比的差异是造成颜色明亮差异的最重要原因。随后的能谱分析结果证实, I 区, II 区和 III 区的碳锆比分别为

1:1, 1:3 和 7:10。这说明涂层在烧蚀和冷却过程中, 发生了碳元素的溢出和扩散, 即厚约  $70\ \mu\text{m}$  的扩散层中的 C 向界面扩散, 进入未氧化的  $\text{ZrC}_{0.7}$ , 形成约  $15\ \mu\text{m}$  的致密层  $\text{ZrC}_{1.0}$ 。

### 3.3 3 种涂层的烧蚀机理和烧蚀性能

图 5 是 3 种 ZrC 涂层 C/C 样品烧蚀机理示意图。表

面致密, 无明显孔隙的  $\text{ZrC}_{1.0}$ -C 涂层在烧蚀初始阶段, 最外层的热解碳优先发生氧化与升华, 随后暴露于氧乙炔焰中的纳米碳化锆颗粒开始氧化。但是, 由于纳米碳化锆颗粒之间存在一定的距离, 以及热解碳生成  $\text{CO}_2$  的气流作用, 使生成的  $\text{ZrO}_2$  成絮状, 无法形成连接层有效阻隔氧乙炔焰的进一步烧蚀。这种絮状的  $\text{ZrO}_2$  在烧

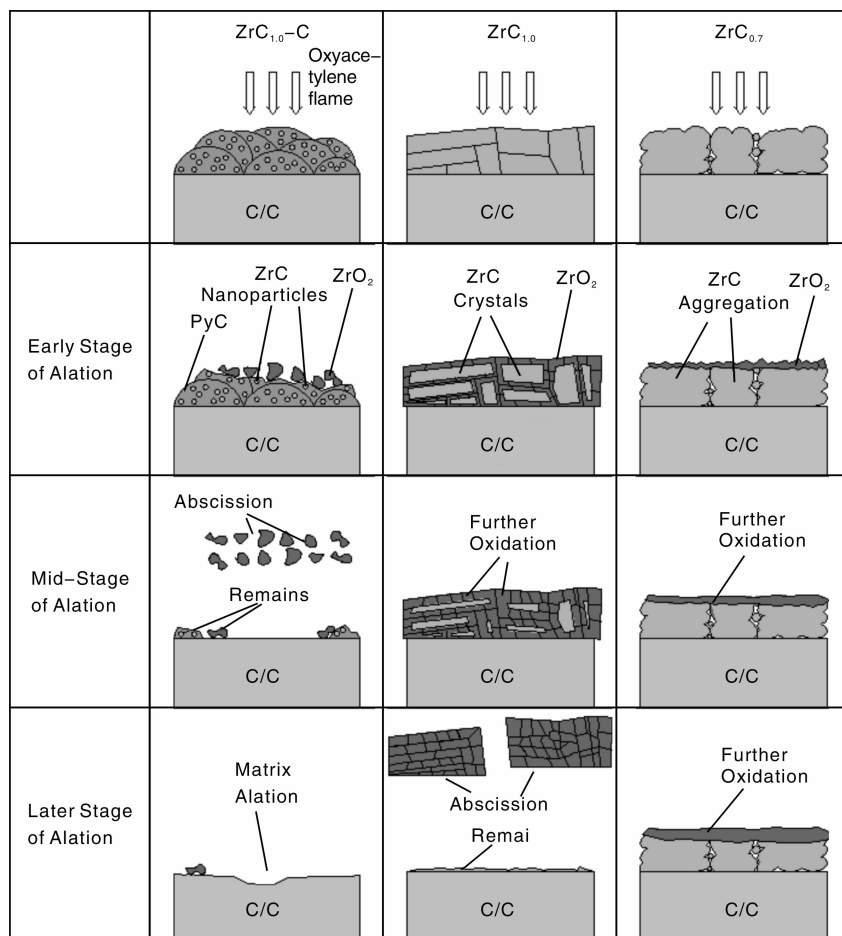


图 5 3 种涂层氧乙炔焰烧蚀机理示意图

Fig. 5 Schematic of ablation models for three types of ZrC coated C/C samples

蚀过程中, 逐步脱落, 直至涂层完全烧蚀氧化。反应在烧蚀性能曲线上(图 6),  $\text{ZrC}_{1.0} + \text{C}$  涂层的质量烧蚀率(图 6a)先呈现负增长, 正是由于开始阶段,  $\text{ZrC}$  的氧化增重比热解碳的氧化失重快, 而线烧蚀率呈现负增长, 则是絮状  $\text{ZrO}_2$  形成使得表面膨胀所致。在  $90 \sim 150\ \text{s}$  烧蚀后, 涂层的质量烧蚀率和线烧蚀率突然变为正, 则是由于  $\text{ZrO}_2$  的脱落。对于由块状和柱状晶构成的  $\text{ZrC}_{1.0}$  涂层, 氧乙炔焰腐蚀晶粒表面的同时, 氧气会通过晶粒间的孔隙进入涂层内部进行反应。生成的层片状  $\text{ZrO}_2$  结合虽并非紧密, 但仍然可有效地粘合在一起。只是, 烧蚀后期,  $\text{C/C}$  基体与  $\text{ZrO}_2$  热膨胀系数的差异使  $\text{ZrO}_2$  层整体脱落。 $\text{ZrC}_{1.0}$  涂层的烧蚀性能曲线很好地说明了涂

层在烧蚀过程中的变化。 $\text{ZrC}_{1.0}$  质量烧蚀率在  $30 \sim 90\ \text{s}$  负增长较  $\text{ZrC}_{1.0} + \text{C}$  涂层大, 主要是由于  $\text{ZrC}_{1.0}$  涂层中没有热解碳的氧化失重。随着氧化层的增厚减缓了氧气的扩散, 负增长降低。 $\text{ZrC}_{1.0}$  线烧蚀率在  $0 \sim 180\ \text{s}$  范围都基本恒定, 呈现负值, 但绝对值较小, 说明涂层由上而下氧化, 膨胀较小。 $210 \sim 240\ \text{s}$  烧蚀后呈现增长, 是由于氧化层整体脱落。从烧蚀机理图上可以看到,  $\text{ZrC}_{0.7}$  涂层烧蚀初期, 形成致密氧化层, 这层结合紧密氧化层, 有效阻止了氧气进一步渗透, 烧蚀中期和后期, 氧化层厚度增加, 但未剥落。于是,  $\text{ZrC}_{0.7}$  的质量烧蚀率和线烧蚀率在整个烧蚀过程中, 波动较小。对照图中  $\text{C/C}$  原样的质量烧蚀率和线烧蚀率, 可以看出, 无论哪

种碳化锆涂层, 都有效地阻挡了氧乙炔焰对 C/C 试样的烧蚀, 起到了保护基体的作用。其中,  $\text{ZrC}_{0.7}$  涂层的抗烧蚀能力最强。

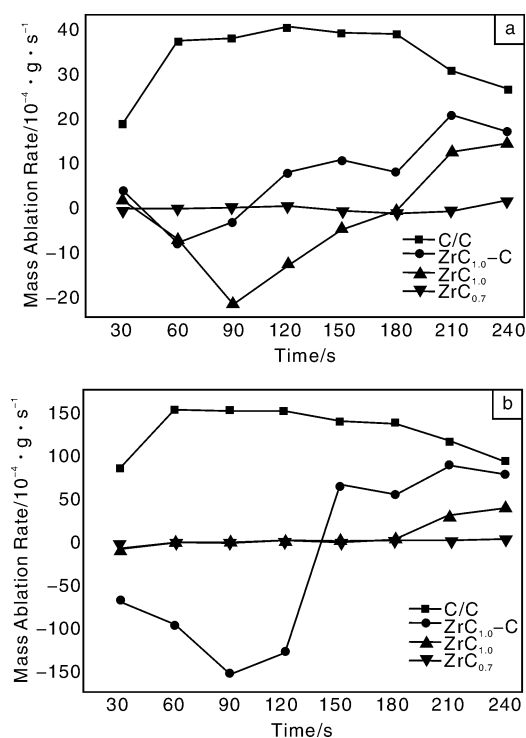


图 6 未涂层试样与 3 种 ZrC 涂层试样烧蚀性能曲线: (a) 质量烧蚀率, (b) 线烧蚀率

Fig. 6 Comparison of anti-ablative properties between uncoated and three types of ZrC-coated samples as a function of ablation time: (a) mass ablation rates and (b) linear ablation rates

## 4 结 论

由化学气相沉积法制备的 3 种典型碳锆比的 ZrC 涂层 ( $\text{ZrC}_{1.0} + \text{C}$ ,  $\text{ZrC}_{1.0}$  和  $\text{ZrC}_{0.7}$ ) 分别呈现胞状组织、柱状晶、颗粒聚积体形貌特征。3 种碳锆比成分的 ZrC 涂层均可改善 C/C 复合材料的抗烧蚀性能。其中,  $\text{ZrC}_{0.7}$  涂层在烧蚀过程中可形成致密的氧化物层, 从而有效阻止氧气渗透, 抗烧蚀性能最佳。3 种 ZrC 涂层由于微观结构的差异显示出不同的烧蚀机理。

## 参考文献 References

- [1] Song Guiming (宋桂明), Zhou Yu (周 玉), Wang Yujin (王玉金), et al. 固体火箭发动机喉衬材料[J]. *Journal of Solid Rocket Technology* (固体火箭技术), 1998, 21(2): 51-61.
- [2] Zuo Jinlv (左劲旅), Zhang Hongbo (张红波), Xiong Xiang (熊 翔). 喉衬用炭/炭复合材料研究进展[J]. *Carbon* (炭素), 2003(2): 7-11.
- [3] Zhang Hongbo (张红波), Yin Jian (尹 健), Xiong Xiang (熊翔). C/C 复合材料烧蚀性能的研究进展[J]. *Materials Re-*

*view* (材料导报), 2005, 19(7): 97-103.

- [4] Su Junming (苏君明). C/C 喉衬材料的研究与发展[J]. *Carbon Techniques* (炭素科技), 2001(3): 6-11.
- [5] Li Hejun (李贺军), Zeng Xierong (曾燮榕), Li Kezhi (李克智), et al. 我国炭/炭复合材料研究进展[J]. *Carbon* (炭素), 2001(4): 8-13.
- [6] Levine S R, Opilab E J, Halbig M C. Evaluation of Ultra-High Temperature Ceramics for Aero Propulsion Use[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2002, 22: 2 757-2 767.
- [7] Cheng Laifei (成来飞), Zhang Litong (张立同). 高温长寿命 C/C 防氧化复合梯度涂层的研究[J]. *Chinese High Technology Letters* (高技术通讯), 1996, 6(5): 16-18.
- [8] Cheng Laifei (成来飞), Zhang Litong (张立同), Xu Yongdong (徐永东), et al. 碳/碳复合材料复合防氧化涂层材料及其制备方法[J]. *Journal of Northwestern Polytechnical University* (西北工业大学学报), 1998, 16(2): 129-132.
- [9] Cui Hong (崔 红), Su Junming (苏君明), Li Ruizhen (李瑞珍), et al. 添加难熔金属碳化物提高 C/C 复合材料抗烧蚀性能的研究[J]. *Journal of Northwestern Polytechnical University* (西北工业大学学报), 2000, 18(4): 669-673.
- [10] Wang Junshan (王俊山), Li Zhongping (李仲平), Ao Ming (熬 明), et al. 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]. *New Carbon Materials* (新型炭材料), 2005, 20(2): 97-102.
- [11] Sayir A. Carbon Fiber Reinforced Hafnium Carbide Composite [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39: 5 995-6 003.
- [12] Chen Zhaoke, Xiong Xiang, Huang Baiyun, et al. *Oxidation Mechanisms of C-SiC-TaC-C Composites Prepared by Chemical Vapor Infiltration* [R]. Beijing: Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007.
- [13] Li Cuiyan (李翠艳), Li Kezhi (李克智), Ouyang Haibo (欧阳海波), et al. HfC 改性炭/炭复合材料的烧蚀性能[J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2006, 35(S2): 365-368.
- [14] He Hangong (何捍卫), Zhou Kechao (周科朝), Xiong Xiang (熊 翔). C/C 复合材料抗烧蚀涂层的制备[J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2004, 33(5): 490-493.
- [15] Huang Haiming (黄海明), Du Shanyi (杜善义), Shi Huiji (施惠基). 含钽 (Ta) C/C 复合材料烧蚀分析[J]. *Acta Material Composite Sinica* (复合材料学报), 2003, 20(3): 13-16.
- [16] Huang Haiming (黄海明), Du Shanyi (杜善义), Shi Huiji (施惠基). C/TaC/C 复合材料的烧蚀性能研究[J]. *Aero Weaponry* (航空兵器), 2002(5): 5-11.
- [17] Tong Qingfeng (童庆丰), Shi Jingli (史景利), Song Yongzhong (宋永忠), et al. ZrC/C 复合材料性能及微观结构的研究[J]. *Aerospace Materials & Technology* (宇航材料工艺), 2004(2): 45-48.
- [18] Tong Qingfeng, Shi Jingli, Song Yongzhong, et al. Resistance to

- Ablation of Pitch-Derived ZrC/C Composites[J]. *Carbon*, 2004 (42): 2 495 - 2 500.
- [19] Meng Guangyue (孟广耀). *Chemical Vapor Deposition of New Materials and Inorganic* (化学气相沉积与无机新材料)[M]. Beijing: Science Press, 1984.
- [20] Tang Weizhong (唐伟忠). *Thin Films Prepared by Principles, Techniques and Applications* (薄膜材料制备原理、技术及应用)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999.

## 碳纤维复合材料迎来黄金发展期

高性能纤维复合材料属于高分子复合材料,是由各种高性能纤维作为增强体置于基体材料复合而成。高性能纤维是近年来纤维高分子材料领域中发展迅速的一类特种纤维。高性能纤维复合材料是发展国防军工、航空航天、新能源及高科技产业的重要基础原材料,同时在建筑、通信、机械、环保、海洋开发、体育休闲等国民经济领域具有广泛的用途。

高性能纤维主要分为碳纤维、芳纶纤维、特殊玻璃纤维、超高分子聚乙烯纤维等,其中碳纤维、芳纶纤维、超高分子量聚乙烯纤维是当今世界三大高性能纤维。

继石器 and 钢铁等金属之后,碳纤维被国际上称之为“第三代材料”,因为用碳纤维制成的复合材料具有极高的强度,且超轻、耐高温高压,广泛应用于航空、汽车及国防领域等。碳纤维是由 90% 以上的碳元素组成的纤维。碳纤维结构近乎石墨结构,比金刚石结构规整性稍差,具有很高的抗拉强度,它的强度约为钢的 4 倍,密度为钢的四分之一。碳纤维同时具有耐高温、尺寸稳定、导电性好等其他优良性能。

按原料分碳纤维可分为粘胶基碳纤维、聚丙烯腈基碳纤维(PAN 基碳纤维)和沥青基碳纤维,目前世界各国发展的主要是 PAN 基碳纤维和沥青基碳纤维。日本是全球最大的碳纤维生产国,2002 年日本东丽(Toray)公司碳纤维生产能力达 7 300 t/a,东邦公司(TohoTenax)拥有 5 600 t/a 的生产能力,三菱人造丝(Rayon)有 4 700 吨的年产量,这 3 家公司碳纤维的总销售份额约占全球小丝束市场的 75%。

从 2004 年起,碳纤维市场突然紧缺,出现了供不应求局面,价格随之急剧上涨。碳纤维需求扩大的背景包括两个方面:一是越来越多的民用飞机制造商将碳纤维作为机体材料;二是碳纤维在风力发电、液化气罐、自行车、体育用品等领域的用途正在逐渐扩大。

随着航空航天、体育休闲和工业应用对碳纤维的需求大幅度增加,全球碳纤维市场正以平均每年两位数的速度快速增长。综合产能和需求变化,全球碳纤维行业在未来几年中仍可维持两位数的增长,且供小于求。

尽管我国碳纤维生产发展缓慢,但消费量却与日俱增,市场需求旺盛,主要集中在文体用品和航空航天方面,一般产业需求增长也比较迅速。近年来,随着市场需求的增加,特别是国防、军工、航天航空、体育用品方面的需求增加,每年主要依靠从国外进口碳纤维以满足要求,据统计 1996 ~ 2002 年国内碳纤维消费年均增长率超过 20%,2007 年国内的市场需求量约为 3 500 t/a,主要依靠进口。

目前,碳纤维已被列为国家产业化纤维行业重点扶植的新产品,国内已有多家企业拟建或正在建设碳纤维生产装置。2006 年安徽华皖集团的 PAN 基碳纤维项目的建成投产,填补了我国 PAN 基碳纤维工业化生产的空白。我们预计摆脱了国外原丝控制的中国碳纤维行业将迎来飞速发展期。

(来源:国海证券)