

特约专栏

## 碳/碳复合材料的宽温域自愈合抗氧化

张伟刚

(中国科学院过程工程研究所 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190)

**摘要:** 在前期碳材料自愈合抗氧化研究的基础上, 提出了通过多元陶瓷基体改性赋予碳/碳复合材料在较宽温度范围内实现自愈合抗氧化的基本原理和技术方案, 分析了  $B_4C$ -SiC、ZrC-SiC 和  $ZrB_2$ -ZrC-SiC 等多元陶瓷的抗氧化机理, 并采用新近合成的  $ZrB_2$ -ZrC-SiC 三元复相陶瓷有机先驱体, 通过 PIP 技术制备了一系列超高温复相陶瓷改性的碳/碳复合材料, 研究了该类复合材料在 2 200 °C 以下高速气流冲刷环境中的协同抗氧化和抗烧蚀性能, 发现材料表面生成的复合氧化物层能够在一定条件下赋予复合材料自愈合抗氧化能力。

**关键词:** 碳/碳复合材料; 陶瓷基体改性; 抗氧化; 自愈合

**中图分类号:** TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)11-0025-07

## Self-Healing Oxidation Resistance of C/C Composite Covering a Broader Temperatures Range

ZHANG Weigang

(State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** Mechanism of self-healing oxidation resistance and preparation technique of a kind of carbon fiber reinforced pyrolytic carbon composite (C/C) are suggested in the study. The composite characterized with homogeneous nano-dispersed complex matrix of  $ZrB_2$ -ZrC-SiC was prepared by polymer impregnating and pyrolysis (PIP) process, i. e. the nano-dispersed  $ZrB_2$ -ZrC-SiC composite ceramics were introduced into a porous C/C composites with low density using complex precursors prepared by completely dissolving of  $ZrB_2$ , ZrC polymeric precursors and polycarbosilanes in dimethylbenzene solution. Ultra-high temperature ablation tests shown that the linear and mass ablation rate at 2 200 °C for the C/C- $ZrB_2$ -ZrC-SiC composites decreased by 85.8% and 71.0%, respectively, in comparison with those of C/C-SiC composites. The very low ablation rates result from the formation of uniformly distributed  $ZrO_2$ - $SiO_2$  continuous glass coating, which prevented the molecular inner-diffusion of oxygen and thereby protected the carbon phase from being further oxidized.

**Key words:** C/C composite; ceramic matrix modification; oxidation resistance; self-healing

### 1 前言

碳/碳复合材料(C/C)具有优异的高温性能, 而自身又容易因为发生氧化而失效, 导致这种材料作为高温结构件在氧化气氛中工作时的不可靠性和有限时效性<sup>[1-3]</sup>。实现碳材料在宽温域、长时效和高可靠地抗氧化性能, 一直是本领域研究的重点。随着人类持之以恒地探索和进军环境温度更加极端的未知领域, 对进一步提高材料的抗氧化性能的要求也将永无休止。因此, 实现碳材料抗氧化的方法不断推陈出新, 研发的抗氧化材料体系也不断的更新换代, 但就目前人们已经掌握的技

术和达到的抗氧化效果而言, 也只仅仅部分满足工程应用的需求。要实现更高的抗氧化性能目标, 不但需要集成已有的各种成熟技术, 还要持续不断地提出新思路、开发新技术、研制新材料。长期实践证明, 基体改性和涂层保护技术结合起来, 可以大幅度提高碳/碳复合材料在宽温域和长时间的抗氧化性能。

碳/碳复合材料表面的多层涂层、梯度涂层, 虽然可以做到消除热应力引起的裂纹, 但当涂层受到外界机械损伤和反复多次热应力的破坏, 很容易失去其抗氧化的功能<sup>[4-5]</sup>。自愈合抗氧化, 是为克服表面防护的上述缺点, 而提出的以实现碳材料整体抗氧化为目的的方法<sup>[6-8]</sup>。自愈合是生命的特征, 是动植物在长期的自然进化过程中形成的自我保护、自我修复方式, 是一种对外界损伤的敏感响应。常温下一些氧化反应自由能小于零的物质, 如碳化硅、碳化硼等之所以能够稳定存在,

收稿日期: 2011-09-24

基金项目: 中科院“百人计划”项目和中科院知识创新工程项目  
(YYYJ-0808-2)

通信作者: 张伟刚, 男, 1968年生, 研究员, 博士生导师

是因为在其表面生成了致密的氧化物保护膜, 阻挡了氧的输入, 实现“自愈合”抗氧化。相似的行为还有金属的表面钝化等。碳材料的氧化是气化反应, 本质上不具备自我保护的特征, 因此, 碳材料的自愈合抗氧化, 必须通过弥散在基体中的非氧化物陶瓷颗粒氧化成膜来实现。如何选择合适的非氧化物的组分、组成和微结构, 使之在氧化气氛中能够生成粘度适中、相互湿润、以及对氧的扩散系数小的均匀、连续、牢固的玻璃相薄膜, 是实现碳材料自愈合抗氧化的关键。碳基复合材料在高温氧化性气氛中, 基体碳的氧化过程是从气态氧化剂通过陶瓷颗粒边界和空隙, 向材料内部的输运和分子扩散转变为在微细孔径内的努森(Knudsen)扩散, 最后达到在致密玻璃层内的原子迁移, 这一过程被称作碳材料的自愈合抗氧化。在设计材料时, 要求这一过程在典型气氛中经历的时间越短越好, 愈合周期的长短也是重要的指标。本文将以  $C/B_4C-SiC$  和  $C/C-ZrB_2-ZrC-SiC$  等复合材料为例, 研究其实现自愈合抗氧化的途径和可能性。

## 2 碳基复合材料自愈合抗氧化基本原理

碳材料的自愈合抗氧化, 可以通过弥散在基体中的非氧化物陶瓷颗粒氧化成膜来实现。当碳/陶瓷类复合材料处于高温氧化性环境中时, 表面的碳首先氧化并形成由陶瓷颗粒组成的脱碳层, 随着温度继续升高和反应时间的延长, 脱碳颗粒层的厚度也增加; 表面的陶瓷颗粒通过两方面的作用使氧气的扩散通量减小, 一是陶瓷氧化后颗粒体积膨胀和熔融后对材料的浸润使气体扩散的孔径减小、扩散系数下降; 二是陶瓷颗粒在氧化过程中消耗向复合材料内部扩散的氧气量, 减缓碳基体的氧化速率。

然而, 碳/陶瓷类复合材料并不是在所有的氧化温度区间均具有自愈合的功能, 例如  $SiC$  在  $1\ 000\ ^\circ C$  下氧化生成  $SiO_2$  的速率很慢, 基本不具备生成抗氧化保护膜的功能。另外, 在碳/陶瓷类复合材料中, 陶瓷相的含量、颗粒的大小、氧化温度、氧化时间等都是影响其抗氧化性能的重要因素。如果复合材料表面的碳氧化后, 陶瓷颗粒孔隙较大, 远远超过氧气分子的平均自由程, 氧气在孔隙内作分子扩散, 扩散系数与孔径大小有关, 并随着温度的升高而呈高阶增大。如果颗粒孔隙与氧气分子的平均自由程接近, 处于同一数量级, 氧气则在孔隙内作 Knudsen 扩散, 扩散系数大大减小, 使材料的氧化进入自愈合保护阶段。以陶瓷颗粒均匀弥散的  $C/B_4C-SiC$  复合材料为例, 可以认为这一过程是通过以下几个步骤实现的: ①高温下陶瓷相的大量氧化, 以及自身颗粒体积膨胀, 使颗粒层孔隙减小, 颗粒层中氧气的浓度降低; 特别是含硼陶瓷相氧化后生成粘度较小的  $B_2O_3$ , 引起脱碳层颗粒致密化, 使氧气由分子扩散转变

为 Knudsen 扩散, 扩散系数大大降低, 并随着孔径的减小而减小; ②  $B_2O_3$  与  $SiO_2$  熔融形成液态玻璃薄膜, 覆盖在材料的表面, 氧气进一步由 Knudsen 扩散转变为物质内的原子扩散过程, 由于氧在玻璃态陶瓷中的扩散系数极小( $1\ 000\ ^\circ C$  下, 在熔融  $SiO_2$  中为  $6 \times 10^{-14}\ cm^2/s$ ), 从而实现“自愈合”抗氧化。图 1 是碳/陶瓷复合材料自愈合抗氧化模型示意图。

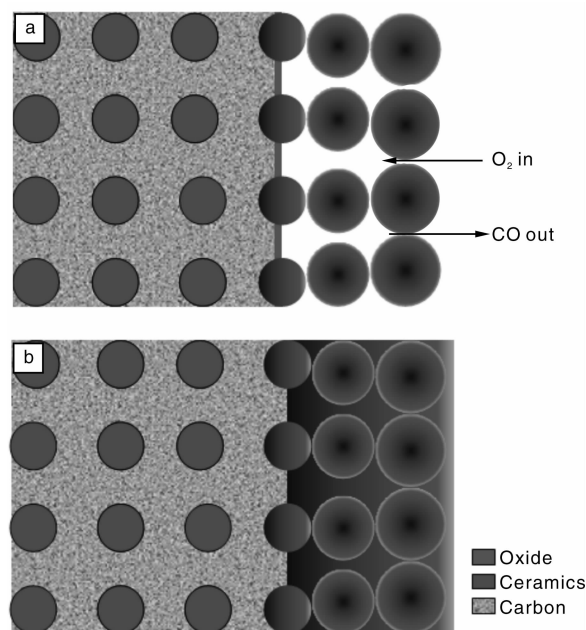


图 1 碳/陶瓷复合材料自愈合抗氧化模型示意图: (a) 脱碳颗粒层的形成, (b) 复合玻璃保护层的形成

Fig. 1 Schematic diagram of the self-healing process of carbon/ceramic composite: (a) formation of decarburized particle layer and (b) formation of composite glass protective layer

复合材料表面最外层的陶瓷颗粒的氧化速率最快, 气体扩散所需的通道的直径减小的速率也最快, 是制约气体扩散速率和碳基体氧化速率的关键。对于  $C/B_4C-SiC$  复合材料氧化过程中, 气体通过不同尺寸  $SiC$  颗粒的初始 Fick 扩散和 Knudsen 扩散系数的计算结果如图 2 所示。当半径为  $100\ nm$  的  $SiC$  颗粒在  $900\ ^\circ C$  氧化时, 通过气孔扩散的氧气的 Knudsen 扩散系数随着时间的延长而单调减小, 当氧化时间为  $8\ 000\ s$  时,  $D_k$  变为 0, 如此长的自愈合时间足以使复合材料中的碳基体彻底氧化, 只留下外层为  $SiO_2$  的玻璃壳; 但是当  $SiC$  颗粒的粒径减小一半后, 自愈合的时间缩短 4 倍; 对于直径在十几个  $nm$  的  $SiC$  颗粒层, 则自愈合的时间将大大缩短。这是因为  $SiC$  颗粒越小, 其氧化速率越快, 另外气体的扩散孔径也越小。颗粒半径为  $100\ nm$  和  $50\ nm$  的  $SiC$  颗粒在  $1\ 000\ ^\circ C$  氧化时, 自愈合的时间分别为  $900\ s$  和  $220\ s$ , 比在  $900\ ^\circ C$  氧化时间缩短 10 倍, 这是因为  $SiC$

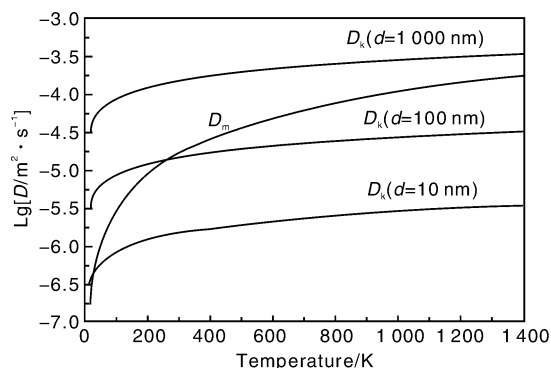


图 2 C/B<sub>4</sub>C-SiC 复合材料氧气在不同尺寸( $d$ )陶瓷颗粒扩散层内的 Knudsen 扩散系数( $D_k$ )和分子扩散系数( $D_m$ )的对数值与温度的关系

Fig. 2 Logarithm of diffusion coefficients ( $D_k$  and  $D_m$ ) versus temperature for oxygen inside C/B<sub>4</sub>C-SiC ceramic layer with different particle sizes ( $d$ )

颗粒的氧化速率在 1 000 °C 以上迅速增大所造成的, 含 SiC 颗粒的碳/陶瓷类复合材料在 1 000 °C 以上均具有较好的抗氧化性能。图 3 是 C/B<sub>4</sub>C-SiC 复合材料在 1 373 K 下氧气在陶瓷颗粒尺寸为 100 和 50 nm 扩散层内的 Knudsen 扩散系数随时间的变化。从图 3 可见, 自愈合的时间分别为 250 s 和 60 s, 较短的自愈合时间可以保证基体碳最小限度的氧化损失。

图 4 是 C/B<sub>4</sub>C-SiC 复合材料在不同温度下氧化 30 min 后表面的 SEM 像。可见, 采用平均直径为 18 nm 的 SiC 颗粒和自烧结碳粉制备的碳/陶瓷类复合材料在 1 050 °C 和 1 250 °C 空气中氧化 30 min, 即可发现其表

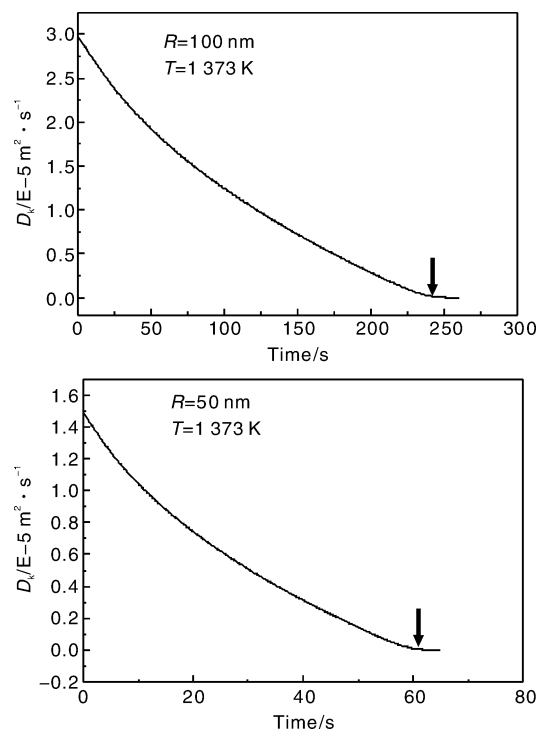


图 3 C/B<sub>4</sub>C-SiC 复合材料在 1 373 K 下氧气在陶瓷颗粒尺寸为 100 nm 和 50 nm 扩散层内的 Knudsen 扩散系数随时间的变化

Fig. 3  $D_k$  versus oxidation time for C/B<sub>4</sub>C-SiC composite at 1 373 K inside ceramic layer with different particle sizes

面玻璃相的生成。然而随着温度继续升高到 1 400 °C 以上, 复合材料表面生成的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合玻璃相则快速分解和挥发, 从而失去自愈合保护作用。

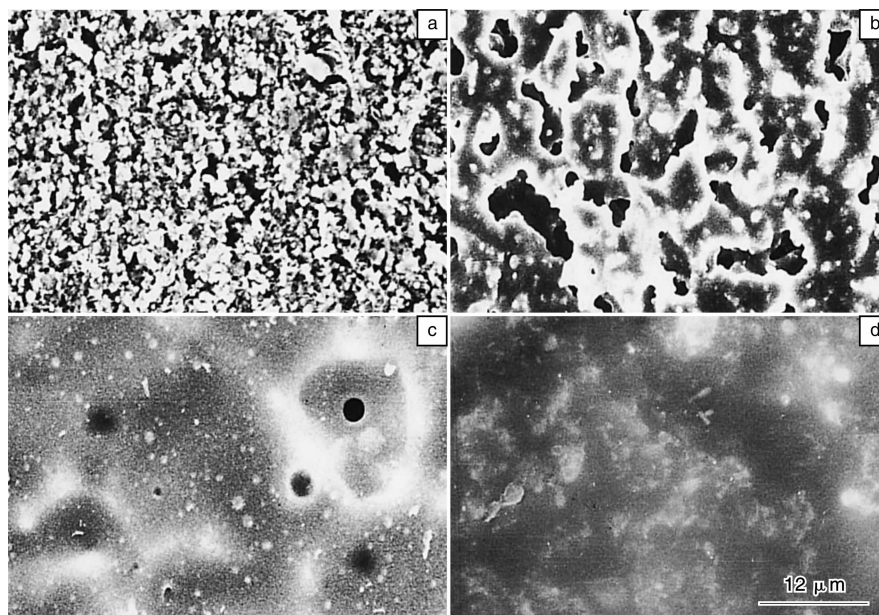


图 4 C/B<sub>4</sub>C-SiC 复合材料在不同温度下氧化 30 min 后表面形貌: (a) 650 °C, (b) 850 °C, (c) 1 050 °C, (d) 1 250 °C

Fig. 4 SEM morphologies of oxidized surface of C/B<sub>4</sub>C-SiC composite at various temperatures for 30 min:

(a) 650 °C, (b) 850 °C, (c) 1 050 °C, and (d) 1 250 °C

### 3 多元超高温陶瓷基体改性碳/碳复合材料的自愈合抗氧化

由于 SiC 材料短时间经受的温度不超过 2 000 ℃, 长时间氧化温度不超过 1 400 ℃, 为了进一步提高 C/C-SiC 复合材料在高温长时间的抗烧蚀能力, 需要进行超高温陶瓷基体改进。在材料中引入难熔金属的碳化物和硼化物等, 利用难熔金属化合物高熔点、高强度、抗烧蚀等优点提高复合材料烧蚀性能, 是提高 C/C-SiC 抗烧蚀能力的一种有效方法。

ZrB<sub>2</sub>, ZrC 属于典型难熔金属化合物, 是优异的抗烧蚀材料<sup>[9]</sup>。目前将 ZrC 引入到 C/C 复合材料中的方法主要有 ZrOCl<sub>2</sub> 溶液浸渍法、直接浸渗微粉法、陶瓷浆料涂刷粉末法等。采用 ZrOCl<sub>2</sub> 溶液浸渍转化效率低, 并且存在腐蚀设备等缺点; 直接浸渗 ZrB<sub>2</sub>, ZrC 微粉和浆料涂刷是较为经济的方法, 但是由于微粉的密度较大, 料浆的悬浮性及浸渗均匀性难以保证。为此, 本课题组研制了可与聚碳硅烷共溶的聚合锆前驱体, 采用液相浸渍有机前驱体技术, 制备 C/C-ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC 复合材料。该方法具有以下优点: 可解决固相粉末分散不均匀问题, C/C 复合材料中纤维的机械和热损伤程度较小; 无压烧成, 制备工艺简单, 制品高温性能好; 可对前驱体进行分子设计, 制备出所需组成和结构的单相或多相陶瓷基体。ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC 复相陶瓷在氧化过程中, 可以生成 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrSiO<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub> 等氧化物陶瓷, 而它们之间在不同的温度范围内能够互相反应和相互溶解, 形成连续而稳定的保护涂层, 理论上即可赋予 C/C 复合材料在较宽温度范围的自愈合抗氧化能力。

为实现这一目标, 近期通过元素高分子合成技术研制成功了可以完全互溶的 ZrC-SiC 和 ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC 复相陶瓷有机前驱体。图 5 是 ZrC-SiC 有机聚合前驱体在

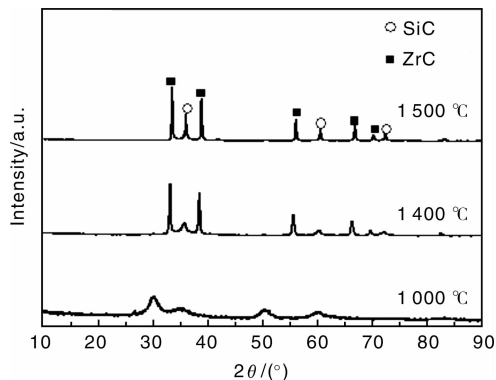


图 5 ZrC-SiC 有机聚合前驱体在不同温度氩气条件下热解 2 h 后陶瓷产物的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of complex ceramics ZrC-SiC precursors after pyrolysis at various temperature for 2 h under argon

1 000, 1 400, 1 500 ℃ 氩气条件下热解 2 h 后的 XRD 谱图, 从图 5 可见, 在 1 000 ℃ 下, 其衍射谱呈漫散分布, 但聚合物已开始裂解, 却仍显非晶态的特征。温度升至 1 400 ℃ 时, XRD 谱表现出明显的多晶线型, 至 1 500 ℃ 时, 有机聚合物 ZrC-SiC 完全裂解为 ZrC 和 SiC 两种陶瓷难熔化合物。表 1 列出了不同温度下 SiC-ZrC 有机陶瓷前驱体裂解后产物 SiC 和 ZrC 晶粒的尺寸。

表 1 不同温度下 SiC-ZrC 陶瓷前驱体裂解后 SiC 和 ZrC 晶粒尺寸  
Table 1 Grain sizes of SiC and ZrC pyrolyzed from organic ceramics precursor SiC-ZrC at various temperatures

Size of pyrolyzed ceramics/nm	Temperature/℃		
	1 400	1 500	1 550
Grain size of ZrC from organic zirconium	44.54	61.25	100.45
Grain size of ZrC from hybrid precursor (ZrC precursor: PCS = 1, mass ratio)	37.69	40.84	44.56
Grain size of SiC from PCS	41.13	78.98	98.71
Grain size of SiC from hybrid precursor (ZrC precursor: PCS = 1, mass ratio)	35.24	54.81	61.69

图 6 是 ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC 有机聚合前驱体在 1 500 ℃ 氩气条件下热解 2 h 后陶瓷产物的 XRD 谱图。可见, 在此温度下完全裂解为 ZrB<sub>2</sub>, ZrC 和 SiC 3 种陶瓷物相。

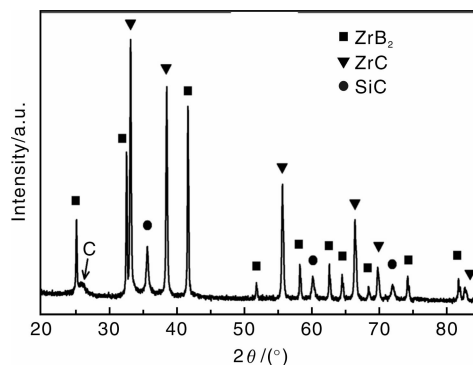


图 6 ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC 有机聚合前驱体在 1 500 ℃ 氩气条件下热解 2 h 后陶瓷产物的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of complex ceramics ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC polymeric precursors after pyrolysis at 1 500 ℃ under argon gas for 2 h

实验表明(见表 1), 多元陶瓷前驱体在共热解过程中具有良好的协同作用, 能有效抑制陶瓷相在高温时的结晶长大, 从而形成致密均匀的纳米弥散复相陶瓷基体, 为制备纳米复相陶瓷改性 C/C 复合材料提供了可能。

使用上述方法制备的 C/C-ZrC-SiC 复合材料经过高温烧蚀实验发现: 具有不同 ZrC 含量的材料试样在 2 200 ℃ 大气等离子弧中经过 300 s 高温烧蚀后宏观形貌好, 材料保持完整, 烧蚀表面基本平整, 表面覆盖着

一层白色物质。复合材料的烧蚀中心区域看不到裸露的碳纤维，烧蚀面连续致密(图 7a, b)。由于烧蚀中心对应焰流中心，材料表面的温度在此处最高(约为 2 250 ℃)，烧蚀过程中 SiC 与大气中的  $O_2$  发生反应生成  $SiO_2$ ，部分  $SiO_2$  在高速气流冲刷下被带走，留下了烧蚀坑。ZrC 熔点高(3 540 ℃)，高温下难于熔化，能够承受等离子炬高速气流冲刷。其氧化产物  $ZrO_2$  同 SiC 氧化产物  $SiO_2$  相比，具有低饱和蒸汽压，高熔解热( $ZrO_2$ : 215.4 kJ/mol;  $SiO_2$ : 8.82 kJ/mol)能够承受高温烧蚀而不会大量汽化流失，因而形成致密的保护性涂层。EDS 和 XRD 分析表明，该物质为  $ZrO_2$ - $SiO_2$  玻璃态混合物。

结合  $ZrO_2$ - $SiO_2$  二元相图分析认为，在超高温环境中， $ZrO_2$  会部分熔融在液态的  $SiO_2$  中，形成粘稠的玻璃态混合物牢牢附着在材料表面，封填表面的开气孔，阻止氧化性气氛深入基体内部，这是材料具有优良抗烧蚀性能的原因。同时， $ZrO_2$  在熔化过程中能够吸收大量热量，降低试样表面温度，减弱等离子焰的烧蚀。图 7c, d 为烧蚀试样表面边缘微观形貌，试样边缘部分表面较完整，同样出现明显玻璃态物质。EDS 结合 XRD 分析表明，白色的相是  $ZrO_2$ ，呈雪花状规则分布，灰色的区域是  $SiO_2$ ，填充在似骨架的  $ZrO_2$  中，并将孔洞弥合，形成致密连续“自愈合”保护层，阻止了对下层基体的烧蚀。

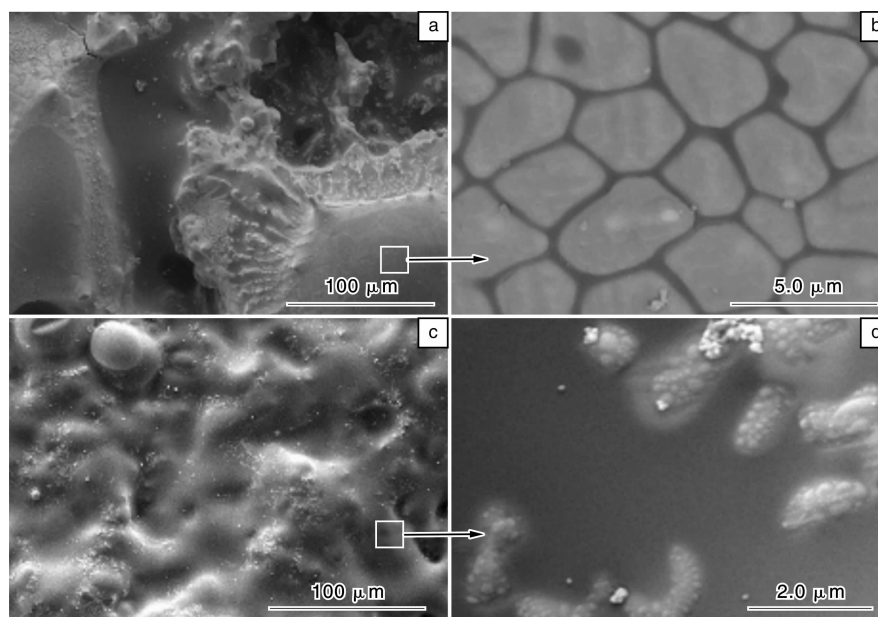


图 7 C/C-ZrC-SiC 复合材料烧蚀后的表面形貌：(a, b) 烧蚀中心区域

Fig. 7 SEM images of ablation surface of the C/C-ZrC-SiC composite: (a, b) center zone and (c, d) rim zone

图 8 为 C/C-ZrC-SiC 复合材料烧蚀中心截面的 SEM 像，材料烧蚀中心的表面有约 100  $\mu m$  的致密覆盖层将基体与外界完全隔开，形成了以  $ZrO_2$  为骨架， $ZrO_2$ - $SiO_2$  玻璃相弥合其中的结构，颗粒弥散的高熔点氧化物相具有很高的粘度，能够大幅降低氧向材料内扩散的速率，从而保护材料不被烧蚀。同时发现表层有部分  $ZrO_2$  形成

定向排列的柱状结构，这可能是  $ZrO_2$  从复合氧化物  $SiO_2$ - $ZrO_2$  中过饱和析出形成的。 $ZrO_2$  是一种典型的热障涂层材料(热导率约 2.3 W/m · K)，能够有效地阻止外部热量向材料内部扩散，同时具有良好的抗热震剥离性能，能够进一步提高复合材料的抗高温性能和延长使用寿命。

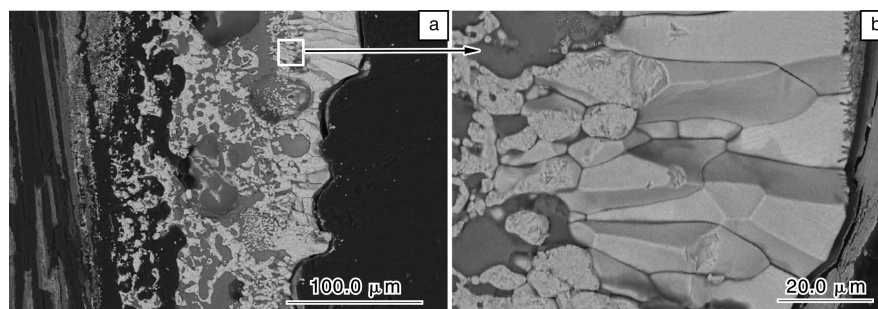


图 8 C/C-ZrC-SiC 复合材料烧蚀中心横截面的 SEM 像

Fig. 8 Cross sectional SEM images of central zone of the C/C-ZrC-SiC composite after ablation

不同 ZrC 体积含量的 C/C-ZrC-SiC 复合材料的抗烧蚀性能如图 9 所示。当 ZrC 的体积分数由 0 提高到 5.77% 左右时, 试样的质量烧蚀率由 6.25 mg/s 降低到 2.98 mg/s, 线烧蚀率从 15.97  $\mu\text{m/s}$  降低到 5.52  $\mu\text{m/s}$ , 之后烧蚀率随着 ZrC 含量的提高继续降低, 但降低的幅度趋缓。当材料中 ZrC 的体积分数达到 17.45% 左右时, 质量烧蚀率和线烧蚀率降到最低, 分别为 1.77 mg/s 和 0.55  $\mu\text{m/s}$ , 其中线烧蚀率仅为 C/C-SiC 材料的 1/29。之后随着 ZrC 含量的上升, 烧蚀率又略有升高。分析上述烧蚀结果的原因认为: 首先就基体而言, SiC 基体的熔点只有 2 600  $^{\circ}\text{C}$  左右, 并且在 2 000  $^{\circ}\text{C}$  以上发生蠕变和软化; 而 ZrC 具有熔点高 (3 540  $^{\circ}\text{C}$ )、耐高温和高硬度的优异性能, 在 2 200  $^{\circ}\text{C}$  的考核环境中仍能保持一定强度。因此, 增加基体中 ZrC 的含量有助于提高材料的抗高速气流冲刷和机械剥蚀能力。其次, 在大气环境中考核复合材料抗烧蚀性能的好坏, 不仅取决于复合材料各组分的熔点、硬度和高温环境下的强度, 还受到复合材料各组分的抗氧化性能影响。对于 C/C-ZrC-SiC 材料, 在本实验中材料表面温度超过 2 200  $^{\circ}\text{C}$ , 此条件下, ZrC 氧化生成的  $\text{ZrO}_2$  和 SiC 的氧化产物  $\text{SiO}_2$  能形成玻璃态熔融物, 基体中合适的 ZrC 含量有助于形成粘度适中的玻璃态物质, 均匀地铺展在试样表面, 能够很好地阻挡氧向材料内部扩散, 保护材料内部结构不被氧化破坏, 这对提高复合材料的抗烧蚀性能十分重要。因此, 提高 ZrC 含量助于提高材料的抗烧蚀性能。

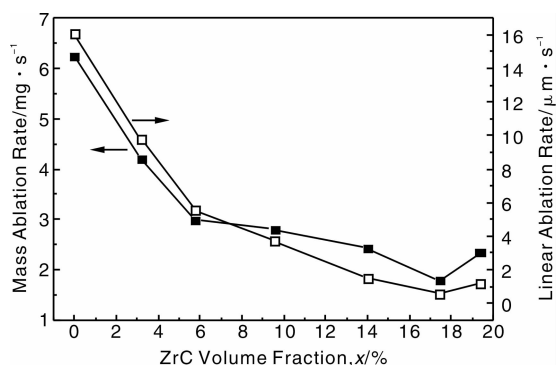


图 9 不同 ZrC 含量的 C/C-ZrC-SiC 复合材料的抗烧蚀性能  
Fig. 9 Ablation performances of the C/C-ZrC-SiC composites with various ZrC contents

图 10 是 C/C-ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC 多元基体复合材料经 2 100  $^{\circ}\text{C}$ , 600 min 电弧风洞烧蚀后, 材料烧蚀中心表面的 SEM 像。材料表面同样生成以  $\text{ZrO}_2$  为骨架,  $\text{ZrO}_2$ - $\text{SiO}_2$  玻璃相弥合其中的自愈合涂层结构。可以预测到  $\text{ZrO}_2$  颗粒弥散的高熔点氧化物相具有很高的粘度, 能够大幅降低氧化性气氛向材料内部扩散的速率, 而  $\text{ZrB}_2$  氧化生成的  $\text{B}_2\text{O}_3$  或许能够进一步起到挥发降温的作用,

从而共同保护材料不被烧蚀。

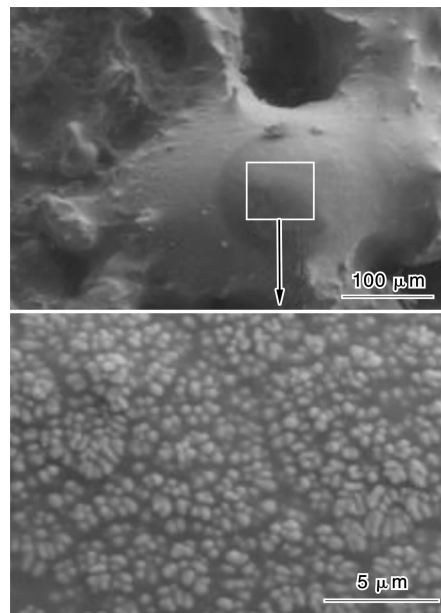


图 10 C/C-ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC 复合材料在 2 100  $^{\circ}\text{C}$ , 600 min 电弧风洞中烧蚀中心表面的 SEM 背散射电子像

Fig. 10 SEM backscattered electron images on surface of central zone of C/C-ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC composites after ablation at 2 200  $^{\circ}\text{C}$  for 600 min

## 4 结 语

进入 21 世纪以来, 先进航空航天推进技术飞速发展, 对超高温抗氧化结构材料的需求十分迫切。碳/碳复合材料经过近 60 年的发展, 其制备技术特别是大型复杂形状构件的制造技术相对完善, 而耐宽温域和高速复杂气流冲蚀的整体构件的抗氧化技术相对薄弱。在多层和梯度涂层的基础上, 开展基体自愈合抗氧化技术研究非常迫切。目前开发成功的 ZrC-ZrB<sub>2</sub>-SiC, HfC-HfB<sub>2</sub>-SiC 纳米弥散复相陶瓷基体改性技术, 能够大幅度提高碳/碳复合材料在较宽温域和高速气体冲蚀条件下的抗氧化能力, 但是仍然存在前驱体陶瓷收率偏低、制备周期长, 特别是在 2 300  $^{\circ}\text{C}$  以上的超高温抗氧化时间短等诸多难题, 仍然需要从抗氧化机理和新材料制备等多方面开展深入研究, 以满足发动机技术对超高温抗氧化材料的近期和长远需求。

**致 谢:** 魏玺、戈敏、武海棠、谢昌明、钱扬保等博士和研究生参加了部分或全部科研工作。另外, 已故的周本濂和小林和夫两位教授较早提出碳材料自愈合抗氧化的概念, 今年适逢周先生 80 诞辰, 是为纪念。

## 参考文献 References

- [1] Fitzer E. The Future of Carbon-Carbon Composites[J]. Carbon,

- 1987; 25(2): 163–190.
- [2] Zhang Weigang(张伟刚). *Chemical Vapor Deposition-from Hydrocarbon Gases to Solid Carbon*(化学气相沉积: 从烃类气体到固体碳)[M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [3] Van Wie D M, Drewry D G, King D E, *et al.* The Hypersonic Environment: Required Operating Conditions and Design Challenges[J]. *J Mater Sci*, 2004; 39(19): 5915–24.
- [4] Shen X T, Li K Z, Li H J, *et al.* Microstructure and Ablation Properties of Zirconium Carbide Doped Carbon/Carbon Composites[J]. *Carbon*, 2010; 48(2): 344–351.
- [5] Corral E L, Walker L S. Improved Ablation Resistance of C-C Composites Using Zirconium Diboride and Boron Carbide[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2010; 30(11): 2 357–2 364.
- [6] Zhang Weigang(张伟刚), Cheng Huiming(成会明), Shen Zuhong(沈祖洪), *et al.* 纳米陶瓷/炭复合材料自愈合抗氧化行为[J]. *Chinese Journal Materials Research*(材料研究学报), 1997, 11(5), 487–491.
- [7] Zhang W G, Cheng H M, Xie T S, *et al.* Oxidation Kinetics and Mechanisms of Ceramic/Carbon Composites[J]. *Carbon*, 1998; 36(7/8): 991–995.
- [8] Zhang W G, Cheng H M, Zhou L J, *et al.* The Effects of Nano Particulate SiC upon the Oxidation Behavior of C-SiC-B<sub>4</sub>C Composites[J]. *Carbon*, 1998, 36(11): 1 591–1 595.
- [9] Fahrenholtz W G. Thermodynamic Analysis of ZrB<sub>2</sub>-SiC Oxidation: Formation of a SiC-Depleted Region[J]. *J Am Ceram Soc*, 2007; 90(1): 143–148.

## “中国生物医学工程学会生物材料分会 第十三届全国生物材料学术会议”在天津召开

由中国生物医学工程学会生物材料分会主办, 中国医学科学院生物医学工程研究所、南开大学、天津市生物医学工程学会、天津大学、天津市塑料研究所、天津工业大学承办, 天津百畅医疗器械有限公司、天津市金春伟业商贸有限公司协办的“中国生物医学工程学会生物材料分会第十三届全国生物材料学术会议”于2011年10月12~15日在天津财富豪为饭店举行。大会主席由华南理工大学党委书记王迎军教授担任, 师昌绪院士担任名誉主席。

国际生物材料顶级期刊《Biomaterials》主编 David F Williams 教授、Michigan 大学 Peter Ma 教授、香港大学吕维加教授、中国医学科学院协和医科大学韩忠朝教授分别作了“Towards a Unified Framework of Biocompatibility Pathways”、“Biomimetic scaffolds for regenerative medicine”、“Bioactive Materials From Clinical Application To Mechanism Study”、“干细胞在组织器官损伤修复中的作用”的特邀报告。本次会议共设7个分会, 包括: 生物医用高分子材料及天然高分子材料、纳米生物材料及纳米技术、生物材料的表面修饰及生物应答特性、药物控释载体、生物医用金属材料及个体化制造、组织工程与干细胞、骨科生物医用材料的基础及临床应用的研究。在分会上, 共有64个专家作了报告, 就生物材料的仿生改性及组织修复、纳米生物技术在疾病诊疗中的应用、生物材料的表面改性、医用金属材料的开发及市场应用等方面进行了交流。另外, 本次大会设口头交流报告100余篇, 来自全国各科研院所的约400名科研工作者参加了此次大会。

中国生物医学工程学会生物材料分会学术年会每2年举办1次, 旨在搭建生物材料各领域专家交流平台, 促进生物材料深层次、多方位的快速发展, 并推动相关产业发展, 至今已成功举办了13届, 均得到了中国工程院、中国科学院、相关部委、举办方地方政府、广大专家学者的大力支持, 产生了广泛的社会影响力。中国生物医学工程学会生物材料分会第十四届学术年会将于2013年在古城西安召开, 由西北有色金属研究院主办。

(本刊通讯员)