

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20160908005

炭/炭复合材料表面氢刻蚀改善等离子体渗Cr层的抗氧化性能

刘小镇, 刘小萍, 孟天旭, 郭麒, 于盛旺, 黑鸿君, 王振霞

(太原理工大学材料科学与工程学院表面工程研究所, 太原 030024)

摘要: 用双层辉光等离子渗金属技术, 在炭/炭复合材料表面制备Cr涂层, 改善其抗高温氧化性能。渗Cr前先用微波等离子体对炭/炭复合材料表面进行氢刻蚀处理, 提高Cr涂层与基体间的结合力。用扫描电子显微镜、能谱仪和X射线衍射仪分别对刻蚀、渗Cr及氧化后炭/炭复合材料表面形貌、成分及组织结构进行分析。结果表明: 经过900 ℃、1 h刻蚀后, 炭/炭复合材料表面形成蜂窝状结构, 经后续950 ℃、2 h渗Cr处理后, 在刻蚀后的炭/炭复合材料表面形成厚约5 μm的Cr/Cr_yC_x复合涂层, 涂层表面致密均匀, 无裂纹和剥落; 900 ℃高温循环氧化2.4 h后的失重率为2.79%, 抗高温氧化能力较基材得到明显改善。

关键词: 炭/炭复合材料; 等离子表面渗Cr; 刻蚀; 碳化铬; 抗氧化

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2017)01-0041-08

Oxidation Resistance of C/C Composites by Hydrogen Etching and Plasma Cr Alloying

LIU Xiao-zhen, LIU Xiao-ping, MENG Tian-xu, GUO Qi, YU Sheng-wang, HEI Hong-jun, WANG Zhen-xia

(Research Institute of Surface Engineering, School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract: The Cr coating was prepared on C/C composite by double glow plasma surface technology to improve its high temperature oxidation resistance. The bonding strength between Cr coating and C/C composite substrate was enhanced by using hydrogen etching in microwave plasma prior to plasma Cr alloying. The morphologies, composition and microstructure of the composites after etching, Cr alloying and oxidation testing were analyzed by scanning electron microscope(SEM), energy spectrometer(EDS) and X-ray diffraction(XRD). The results show that honeycomb-like structure is formed on the surface of C/C composites after H-etching at 900 ℃ for 1 h. A uniform, compact and crack-free Cr/Cr_yC_x coating with thickness of 5 μm is formed on the surface of C/C composites after plasma chromizing at 950 ℃ for 2 h. The oxidation resistance of the composites is significantly improved by hydrogen etching and plasma Cr alloying. The weight loss of the Cr/Cr_yC_x coated specimen is 2.79% after cyclical oxidation at 900 ℃ for 2.4 h.

Keywords: C/C composites; plasma surface chromizing; etching; Cr_yC_x; oxidation resistance

收稿日期: 2016-09-08; 修回日期: 2016-12-27

网络出版日期: 2017-01-03 11:03; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170103.1103.004.html>

通讯作者: 刘小萍(1961—), 女(汉), 教授, 博士; 研究方向: 材料表面改性; **E-mail:** liuxiaoping@tyut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(51474154, 51401141, 51601124); 山西省自然科学基金(2014011015-7)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China(51474154, 51401141, 51601124) and Natural Science Foundation of Shanxi Province(2014011015-7)

引文格式: 刘小镇, 刘小萍, 孟天旭, 等. 炭/炭复合材料表面氢刻蚀改善等离子体渗Cr层的抗氧化性能[J]. 中国表面工程, 2017, 30(1): 41-48.

LIU X Z, LIU X P, MENG T X, et al. Oxidation resistance of C/C composites by hydrogen etching and plasma Cr alloying[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(1): 41-48.

0 引言

炭/炭复合材料具有高强度、抗热震、耐烧蚀、高热导率、吸振性好等优异性能,且在高温下仍能保持室温力学性能,特别是强度随温度升高表现出不降反升的特性,使其作为热结构件具有其它材料难以比拟的优势^[1-3]。但是,炭/炭复合材料高温抗氧化能力不足限制了其在航空、航天等高温领域中的应用。因此,改善炭/炭复合材料的高温抗氧化性能,是提高它在高温服役领域适用性的关键。表面施加抗氧化涂层是提高炭/炭复合材料抗氧化性能的有效方法,目前资料介绍的炭/炭复合材料涂层制备方法主要包括包埋法、料浆涂覆烧结法、溶胶-凝胶法、喷涂法等方法^[4]。利用这些方法形成的涂层与基体多为物理结合,在高温服役条件下,存在因涂层与基体热膨胀系数不匹配导致涂层失效的现象。Li H等^[5]用包埋法制备SiC涂层前对炭/炭复合材料表面进行微氧化处理,使其表面粗化,使涂层与基体结合强度和其抗氧化性能都得到提高。但该方法在微氧化过程中,碳与氧反应迅速,氧化程度难以控制,会对基体造成一定程度的损伤,影响其高温性能。

以反应等离子体为基础的干法刻蚀,主要包括化学刻蚀和物理刻蚀两方面的作用,在SiO₂光波导制作^[6]、SiC器件^[7]等方面都得到成功应用。利用等离子体改性材料表面时,可以同时实现表面清洗、表面刻蚀、表面交联等作用,能够显著提高表面化学极性和反应活性,提高表面粗糙度,提高界面结合性能^[8-9]。在刻蚀处理过程中,等离子体中的活性粒子轰击基材表面,使基材中的一些共价键被打开,生成新的自由基和活性位置,活化后的基材表面能与活性粒子迅速结合生成活性化学基团^[10]。微波等离子体刻蚀作为等离子体表面改性中的一种方法,通过等离子体中的活性离子和离子团对材料进行刻蚀,具有工艺参数控制灵活,刻蚀精度高等优点^[11]。且刻蚀只发生在工件表面,并不影响基材内部力学性能^[12],可以有效减缓甚至消除其对基材的损伤。

Cr₃C_x相具有高硬度、高熔点、高强度和一定的韧性,高温下与氧反应,生成致密稳定的氧化物层,具有优于其他金属碳化物的抗氧化性能^[13]。通过CVD法制备的碳化铬层,不仅抗腐蚀性好,而且在900℃有氧环境中表现出良好的抗氧化性

能^[13]。吴守军等^[14]采用粉体埋入辅助涂层法在T/P24表面制备碳化铬涂层,750℃空气中氧化120h后,失重率仅0.3%左右。赵志星等^[15]用熔渣法在15CrMo钢表面制备的碳化铬涂层,经800℃空气中氧化200h后,增重仅为0.8 mg/cm²,抗氧化性能提高近280倍。周正等^[16]通过超音速火焰喷涂技术在Q235钢表面制备Cr₂₃C₆-NiCr、Cr₃C₂-NiCr复合涂层,两种涂层在800℃循环氧化后,表面均生成均匀致密的Cr₂O₃钝化膜,抗氧化性能较基材得到明显改善。

碳化铬具有上述一系列优异性能,且与钢材具有非常接近的热膨胀系数,因而上述碳化铬涂层主要用于提高钢材的耐磨、耐蚀及抗氧化性能等,但在炭/炭复合材料上使用情况却鲜有报道。等离子体刻蚀因其优点而被广泛应用于材料表面改性,如在碳纤维改性提高其与基质炭界面结合性能^[17-19],但在改善炭/炭复合整体材料表面活性,提高膜-基结合性能方面却少有研究。为提高炭/炭复合材料的高温抗氧化性能,文中利用双层辉光等离子体表面合金化技术^[20]在炭/炭复合材料表面渗Cr,并针对涂层与炭/炭复合材料基体结合强度差的问题,在渗Cr之前,采用微波等离子体对炭/炭复合材料进行刻蚀处理,使其表面活化(粗化),之后对其进行双层辉光等离子体渗Cr处理,形成与炭/炭复合材料基体致密结合的Cr/Cr_yC_x涂层,并对其微观组织形貌及抗氧化性能进行分析。

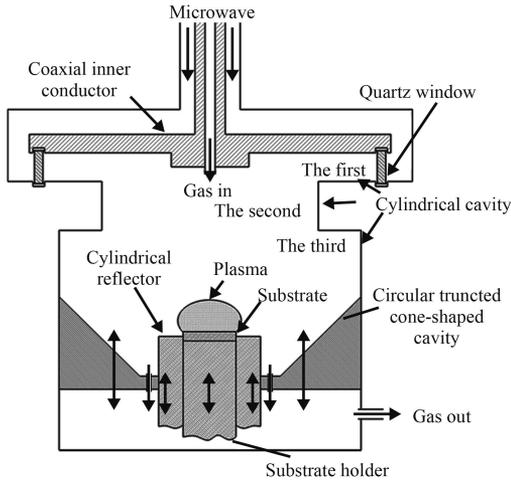
1 试验

1.1 试验材料

选择纯度为99.99%的Cr板(60 mm×60 mm×5 mm)为源极(靶材)。采用湖南南方搏云新材料有限公司生产的2.5维炭/炭复合材料作为基材,试样尺寸12 mm×12 mm×3 mm,用360、600、800、1 000和1 500号的SiC水磨砂纸依次打磨试样表面,之后放在无水乙醇中超声清洗,热风干燥。

1.2 基材刻蚀活化处理

将前期处理过的炭/炭复合材料试样放入自行设计研制的微波等离子体实验装置(图1)中进行氢等离子体刻蚀,其工作原理是:微波由天线耦合进谐振腔后,通过装置的协调机构,在基台上方耦合形成一个强电场区域,在负压条件下强电场激发反应气体形成等离子体^[21]。等离子体中的活

图1 新型MPCVD装置示意图^[21]Fig.1 Schematic diagram of the new MPCVD reactor^[21]

性粒子在电磁场的作用下向基材运动, 高速运动的活性粒子一方面轰击基材, 将C原子从基材中溅射出来(溅射刻蚀), 另一方面, 活性H离子与基材中的C发生反应, 同样也能将基材原子从表面去除(化学刻蚀)。刻蚀工艺参数如下: 功率为1 800~2 000 W, 炉内相应工作压强4.5~6.5 kPa, 温度800~1 000 ℃, 刻蚀时间5~120 min。经对比发现, 功率1 900 W, 压强6.2 kPa, 刻蚀1 h效果较好, 因此选择该组工艺试样进行后续渗Cr试验。

1.3 涂层制备

分别在未刻蚀及刻蚀1 h后的炭/炭复合材料表面进行渗Cr处理。渗Cr设备为自制真空渗金属炉(图2), 试样和源极分别与两个阴极相连接(负压), 阳极(腔体)接地, 氩气为工作和保护气体。真空条件下, 双层辉光放电将氩原子激化、电离。阳极和源极、工件极电位不同, 电离产生的氩离子

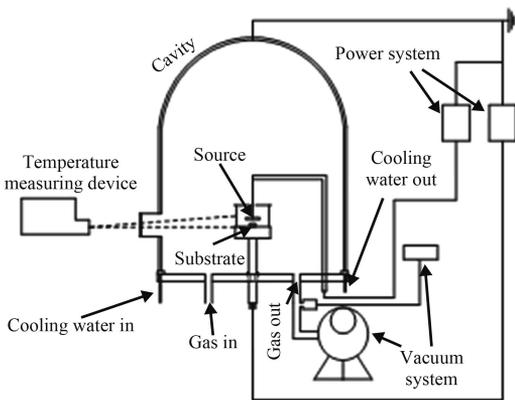


图2 渗Cr原理示意图

Fig.2 Schematic diagram of principle for Cr-alloying

在外电场的作用下加速, 轰击处于负电位的源极和工件, 源极电位更负, 所以氩离子更多的轰击源极, 使其中合金元素被溅射出来, 在辉光放电空间中, 与其他离子、中性粒子或电子发生碰撞, 从而使中性粒子也成为快速运动的粒子。且过程中氩离子轰击源极和工件极, 使其温度升高, 被溅射出的合金元素在辉光放电区域中粒子的相互作用下向工件极运动, 并吸附在工件表面, 此过程中, 工件温度再次升高达到扩散所需温度, 从而吸附在工件表面的合金元素扩散进入工件内部, 可在材料表面形成具有特殊物理、化学性质及较高力学性能且成分梯度变化的合金层^[22]。渗Cr工艺参数为: 试样-源极间距约18 mm, 两者之间的压差为280 V, 炉内气压35 Pa, 试样加热温度950 ℃, 渗Cr保温时间为2 h。渗Cr结束后, 关闭试样与源极电源, 氩气冷却1 h, 之后关闭氩气随炉冷却至室温。

1.4 涂层组织表征及氧化性能测试

用MIRA3型扫描电子显微镜(SEM)对涂层表面及截面形貌进行表征, 并使用其附带能谱仪(EDS)测定元素成分及含量, 用DX-2700X型X-射线衍射仪(XRD)对涂层物相进行分析。用HT3001A自动划痕仪对渗Cr涂层与基体结合强度进行测试分析。

高温氧化试验在CRJK-4-10型箱式电阻炉中进行, 采用BP121S精密电子分析天平测定氧化前后试样重量变化。循环氧化温度为900 ℃, 每隔0.15~0.6 h取出试样冷却至室温后称重, 最后根据试样重量变化绘制氧化动力学曲线。氧化失重率按以下公式计算:

$$\omega = \frac{m_0 - m_i}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 为试样的原始质量, g; m_i 为试样氧化一定时间后的质量, g。

2 结果与分析

2.1 涂层组织

图3(a)是经SiC水磨砂纸打磨过的未刻蚀的炭/炭复合材料表面SEM形貌, 未处理的试样表面平整, 碳纤维及基质碳难以分辨, 部分区域存在微裂纹。图3(b)~(f)是打磨过的炭/炭复合材料在相同功率及工作气压(1 900 W, 6.2 kPa)下刻蚀不同时

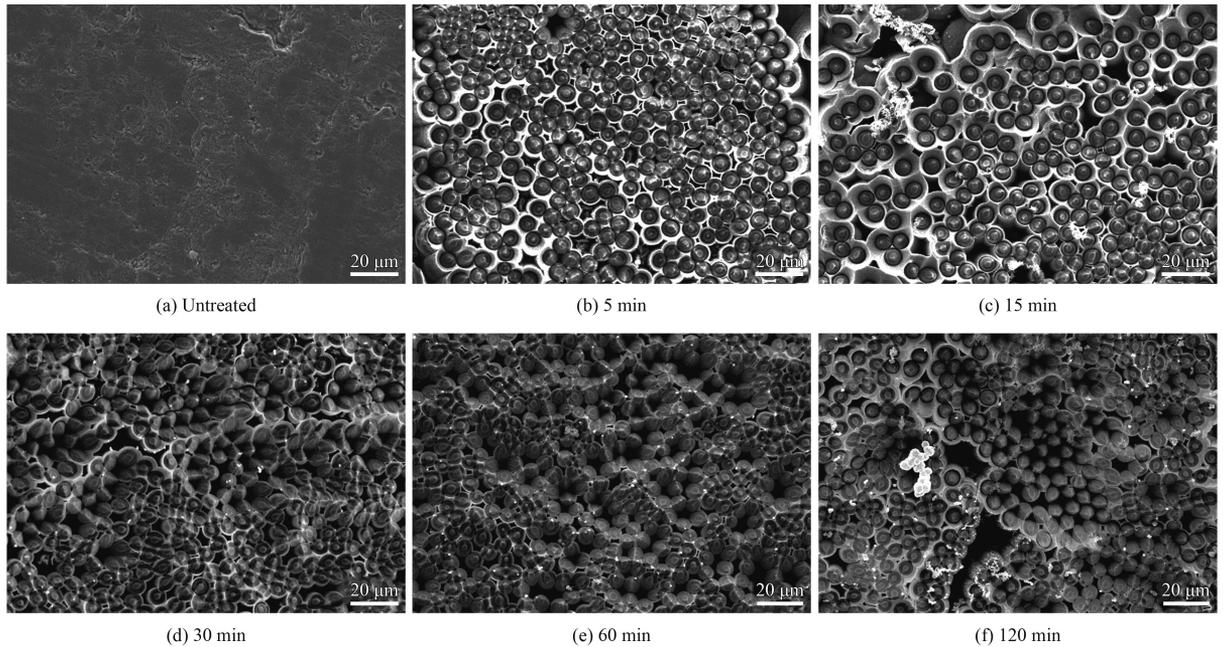


图3 炭/炭复合材料基材及经不同时间刻蚀后的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of C/C composite material before and after etching for different time

间之后的表面形貌。从这些图中可以看出, 随刻蚀时间增加, 试样表面形貌发生明显的变化。刻蚀时间较短时(图3(b), 5 min), 碳纤维和碳基质同时被刻蚀, 碳基质与碳纤维界面处刻蚀较快。随着刻蚀时间增加(图3(c), 15 min), 碳纤维与基质碳刻蚀量增加, 碳纤维与基质碳界面处刻蚀出明显的凹陷, 碳纤维刻蚀留露出光滑圆润的纤维头。刻蚀时间进一步增加(图3(d), 30 min), 基质碳刻蚀明显, 纤维束内碳纤维之间的基质碳几乎被刻蚀完全, 留下孔隙, 纤维束与纤维束之间还有部分基质碳残留。刻蚀60 min(图3(e))时, 碳纤维之间的碳基质完全被刻蚀, 只留下削尖的碳纤维, 碳纤维之间留下大量蜂窝状孔隙。当刻蚀时间达到120 min(图3(f))时, 表面因刻蚀产生大量碳球(白色颗粒), 且有部分颗粒较大的碳球产生, 说明时间过长时, 刻蚀对炭/炭复合材料造成损伤, 会对其高温力学及其他物理性能产生不利影响。同时, 长时间刻蚀导致孔隙变大, 不利于后期渗金属涂层制备时金属对孔隙的填充。因此, 选择基质碳刻蚀较完全且对炭/炭复合材料损伤较小的刻蚀时间60 min的试样进行后续渗Cr试验。

图4是炭/炭复合材料未刻蚀与刻蚀1 h后渗Cr的表面及截面形貌。由图4(a)可以看出, 未经刻蚀的炭/炭复合材料直接渗Cr后, 涂层与基体结合较弱, 在表面出现块状剥落现象, 且在剥落部位

周边有延伸裂纹, 同时在涂层与基体间有裂缝存在(图4(b))。刻蚀后渗Cr试样表面完整, 无剥落现象产生(图4(c)), 并且涂层与基体交界处无裂缝存在, 涂层与基体间钉扎结合(图4(d)), 说明刻蚀形成的微孔有助于提高涂层与基体的结合强度。由图4(e)所示的截面元素成分分布可知, 涂层除含少量C元素外, 主要含Cr元素。刻蚀后渗Cr层厚度与未刻蚀渗Cr层厚度基本相同, 约5 μm。

图5是炭/炭复合材料基材以及未刻蚀渗Cr和刻蚀后渗Cr试样的XRD衍射图谱。炭/炭复合材料基材仅由碳单质组成。未刻蚀直接渗Cr及刻蚀之后渗Cr的各物相峰位较标准峰均有所偏移, 且未刻蚀较刻蚀处理后渗Cr偏移量大, 说明未刻蚀渗Cr涂层存在较大内应力, 而内应力往往是导致涂层产生裂纹甚至剥落的主要原因。通过XRD图谱还可以看出, 刻蚀处理未对表面物相组成产生影响, 刻蚀后渗Cr与未刻蚀渗Cr表面物相相同, 主要由Cr、Cr₂₃C₆、Cr₇C₃、Cr₃C₂及C组成。

结合炭/炭复合材料渗Cr表面XRD与截面成分分析结果可知, 涂层最外层为富Cr层, 在其下是Cr-C扩散层, 即在炭/炭复合材料基材上形成Cr/Cr_yC_x复合层, 其形成机理与双辉渗Cr过程有关。渗金属初期, 在负压条件下等离子体对基材和Cr源极同时进行轰击, 将炭/炭复合材料基材中的C元素与源极中的Cr元素分别溅射出来, 基材内

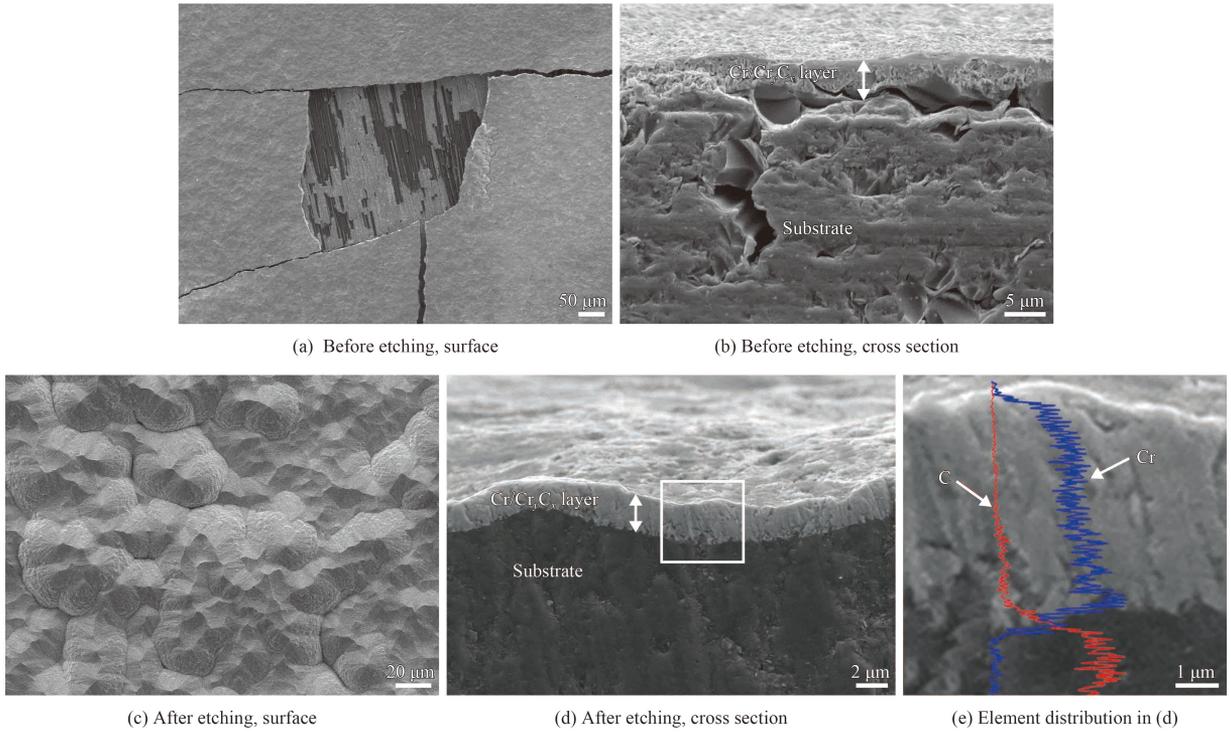


图4 炭/炭复合材料渗Cr后形貌及元素分布

Fig.4 Morphologies and element distribution of Cr-alloyed C/C composites materials

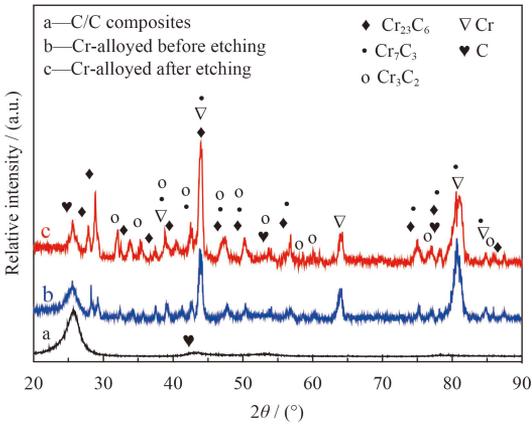


图5 炭/炭复合材料渗Cr后表面XRD图谱

Fig.5 XRD patterns of C/C composites and Cr-alloyed materials

的C元素在高温下也同时向表面扩散。由于源极负压高于基材极, Cr元素在电场的作用下吸附在基材表面, 部分Cr向基材内部扩散与基材中的C结合形成碳化铬。因Cr是强碳化物形成元素, 沉积在基材表面的大部分Cr与C反应, 快速形成致密的 Cr_yCr_x 层, 导致C和Cr互扩散难以进行, 致使Cr在基材表面沉积。随着渗Cr时间的增加, 形成Cr的富集层, 最终在炭/炭复合材料表面形成 Cr/Cr_yCr_x 复合涂层。在未刻蚀的炭/炭复合材料基材表面直接形成的 Cr/Cr_yCr_x 层, 因与基体主要以硬度较高的

碳化铬层结合, 在渗Cr后的冷却过程中与基体间产生较大内应力, 导致涂层出现裂纹或剥落现象。而经刻蚀处理后, 在炭/炭复合材料表面碳纤维之间产生孔洞, 促进Cr元素向基材内部扩散, 并在其内部形成钉扎结构, 有助于提高渗Cr层与基体的结合强度。

2.2 结合强度

合金层与基体的结合强度是对材料保护及使用寿命起决定性作用的因素。图6是炭/炭复合材料基材渗Cr和刻蚀后渗Cr试样的划痕形貌及声发射信号、摩擦力随加载力的变化曲线。由图6(a)所示的划痕形貌可以看出, 未刻蚀直接渗Cr的试样表面有诸多裂纹, 在压头接触试样表面加载不久, 涂层便开始出现大面积剥落, 说明Cr涂层与基体结合力较弱。结合声发射曲线可知, 出现较强声发射信号所对应的加载力为5.6 N。图6(b)为刻蚀后渗Cr试样表面划痕形貌及声发射曲线, 当载荷为13 N时出现明显裂纹或局部剥落, 但没有发生涂层大片剥落现象, 说明刻蚀可以增强Cr涂层与炭/炭复合材料基体间的结合力。试样的基体强度对划痕试验检测具有一定的影响, 由于C/C复合材料强度、韧性和硬度较低, 随压头加载力增

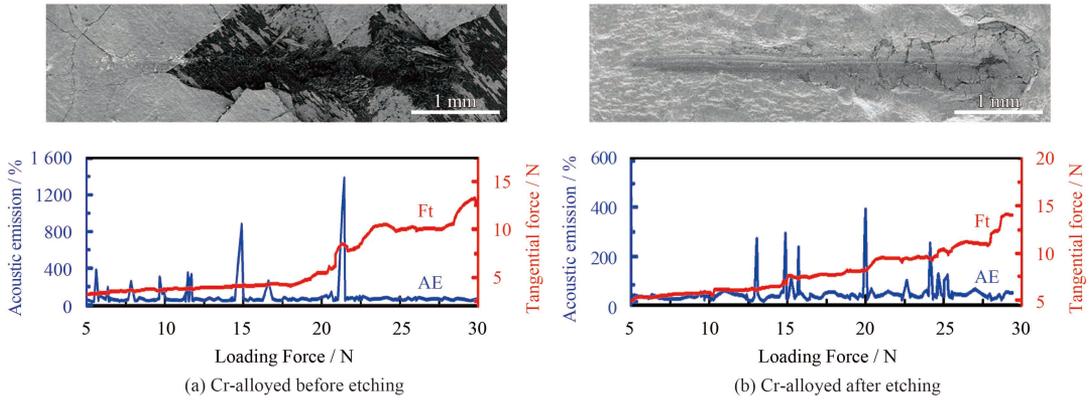


图6 C/C复合材料渗Cr后的划痕形貌及声发射曲线

Fig.6 Scratch morphologies and testing curves of Cr-alloyed C/C composites materials

大，由于表面涂层厚度有限，涂层之下的炭/炭复合材料基体所受的压力逐渐增加，当超过其抗压强度时会发生受压破碎，故13 N可能是基体由于受压变形发生破碎的加载力^[23]。由此可见，刻蚀可以有效地提高Cr涂层-炭/炭复合材料基体间的结合强度。

2.3 涂层氧化性能

图7是炭/炭复合材料基材及其刻蚀后渗Cr试样在900 °C空气中暴露2.4 h的失重率及刻蚀后渗Cr试样氧化后的XRD图谱。由图7(a)可以看出，经刻蚀后渗Cr处理的试样较基材抗氧化能力得到很大提高，经2.4 h高温循环氧化试验后，试样仅失重2.79%。未经渗Cr的炭/炭复合材料在900 °C空气中迅速氧化，前期失重率成直线增长，1.2 h后氧化失重率达到9.81%，之后氧化速率进一步增加。而刻蚀后渗Cr的炭/炭复合材料在最初0.15 h内显示增重，之后随着时间的延长重量缓慢降低。炭/炭复合材料渗Cr后呈现重量先增后减趋势

的主要原因在于：在开始氧化时，环境中的O首先与涂层表面的Cr反应生成 Cr_2O_3 ，形成致密的 Cr_2O_3 膜，使氧化初期动力学曲线表现为增重。与此同时，基材中的C在高温下向渗Cr层扩散，而涂层中的 Cr_{23}C_6 高温下在热力学上倾向于与C进一步反应形成含C量更高且更稳定的 Cr_3C_2 ^[13]， Cr_3C_2 的临界氧化温度为750 °C^[24]，而根据相同温度下 Cr_{23}C_6 、 Cr_7C_3 、 Cr_3C_2 氧化反应的自由能可知， Cr_{23}C_6 在热力学上更易于氧化^[14]，故O依次与涂层表面的Cr及涂层中的 Cr_{23}C_6 、 Cr_7C_3 、 Cr_3C_2 反应，生成致密的 Cr_2O_3 层，阻碍空气中的O向内扩散。由于碳化铬在与氧的反应过程中生成 CO_2 溢出，导致氧化试样重量减少。另外，随氧化时间的延长，氧化层厚度增加，氧化表面在循环加热冷却过程中因应力增加局部出现微裂纹，为O提供了向内迁移的通道，增加了与C反应的几率，也是氧化减重的原因之一。由氧化表面XRD图谱(图7(b))可知，试样氧化表面有 Cr_2O_3 、Cr、 Cr_7C_3 、 Cr_3C_2 、C等物相存在，其中， Cr_7C_3 、 Cr_3C_2 等Cr的碳化物

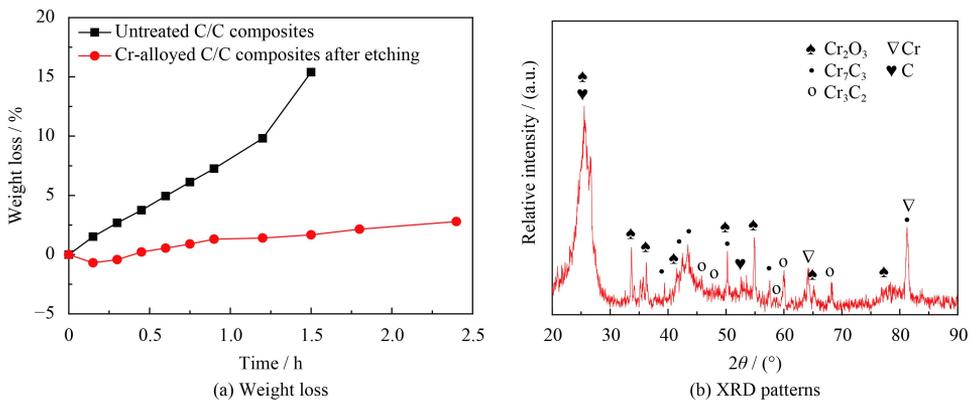


图7 炭/炭复合材料及其刻蚀渗Cr后900 °C空气中氧化2.4 h后的失重率及XRD图谱

Fig.7 Weight loss and XRD patterns of untreated and Cr-alloyed C/C composites after exposing in air at 900 °C for 2.4 h

的存在说明Cr/Cr₃C₂复合层中, 只有表面发生氧化生成Cr₂O₃层, 其内部仍然保留渗Cr层结构。

图8是炭/炭复合材料刻蚀渗Cr后在900 °C空气中氧化2.4 h后的表面形貌和成分。如图8所示, 渗Cr试样氧化后, 表面致密均匀, 局部因循环氧化过程中产生的内应力而产生微裂纹。从图8右上角所示的局部放大图看出, 除了裂纹部分, 涂层氧化表面依然致密均匀。在局部放大图上取点进行能谱分析, 测定元素成分及含量, 数据如表1所示。可知, 氧化表面主要含有Cr、O及少量C元素(能谱分析无法测定C元素含量), 说明氧化层表面形成铬的氧化物, 与XRD图谱相符合。

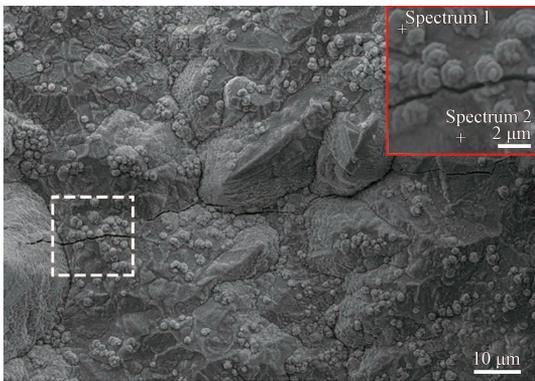


图8 刻蚀渗Cr试样900 °C空气中氧化2.4 h后的表面形貌

Fig.8 Surface morphology of Cr-alloyed samples after exposing in air at 900 °C for 2.4 h

表1 刻蚀渗Cr试样900 °C空气中氧化2.4 h后表面元素含量

Table 1 Element concentration on surface of Cr-alloyed samples after exposing in air at 900 °C for 2.4 h (a/%)

Element	Spectrum 1	Spectrum 2
O	58.2	56.8
Cr	40.6	41.1
C	1.2	2.1

3 结论

将微波等离子体刻蚀应用于炭/炭复合材料的表面活化, 是一种改善涂层与炭/炭复合材料基材结合强度的新方法。通过微波等离子体刻蚀后双层辉光等离子体渗Cr, 与未刻蚀直接渗Cr涂层组织及高温氧化行为的对比分析, 主要结论如下:

(1) 炭/炭复合材料表面经900 °C刻蚀1 h后, 表层基质炭被完全刻蚀, 形成尖状的碳纤维和大量蜂窝状空隙, 为后续Cr涂层制备过程中Cr粒子的吸附和扩散提供大量缺陷。

(2) 刻蚀后的炭/炭复合材料经950 °C、2 h等离

子渗Cr, 在其表面形成厚度约5 μm的Cr/Cr₃C₂复合涂层, 涂层致密, 与未刻蚀渗Cr涂层相比, 刻蚀后Cr涂层与基材间的结合强度得到明显改善。

(3) 刻蚀处理未对Cr涂层物相产生影响, 未刻蚀与刻蚀渗Cr后的炭/炭复合材料表面物相主要由Cr、Cr₂₃C₆、Cr₇C₃、Cr₃C₂及C组成。

(4) 未处理的炭/炭复合材料基材在900 °C空气中迅速氧化, 保温1.2 h后的失重率达9.81%。经刻蚀渗Cr后的, 炭/炭复合材料在900 °C空气中氧化2.4 h后, 表面形成均匀致密的Cr₂O₃保护层, 减重仅2.79%, 抗高温氧化能力较基材得到较大提高。

参考文献

- [1] WESTWOOD M E, WEBSTER J D, DAY R J, et al. Oxidation protection for carbon fibre composites[J]. Journal of Materials Science, 1996, 31(6): 1389-1397.
- [2] 李贺军. 炭/炭复合材料[J]. 新型炭材料, 2001, 16(2): 79-80. LI H J. Carbon/carbon composites[J]. New Carbon Materials, 2001, 16(2): 79-80 (in Chinese).
- [3] 李蕴欣, 张绍维, 周瑞发. 碳/碳复合材料[J]. 材料科学与工程, 1996, 14(2): 6-14. LI Y X, ZHANG S W, ZHOU R F. Carbon/carbon composites[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 1996, 14(2): 6-14 (in Chinese).
- [4] 黄剑锋, 李贺军, 熊信柏, 等. 炭/炭复合材料高温抗氧化涂层的研究进展[J]. 新型炭材料, 2005, 20(4): 373-379. HUANG J F, LI H J, XIONG X B, et al. Progress on oxidation protective coating of carbon-carbon composites[J]. New Carbon Materials, 2005, 20(4): 373-379 (in Chinese).
- [5] LI H, WANG Y, FU Q, et al. Improvement in oxidation properties of SiC-coated carbon/carbon composites through modification of the SiC/carbon interface[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 245: 49-54.
- [6] 周立兵, 罗风光, 曹明翠. SiO₂平面光波导工艺中的反应离子刻蚀研究[J]. 真空科学与技术学报, 2004, 24(6): 434-438. ZHOU L B, LUO F G, CAO M C. Reactive ion etching of SiO₂ in planar lightwave circuit fabrication[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2004, 24(6): 434-438 (in Chinese).
- [7] 贾护军, 杨银堂, 柴常春, 等. 4H-SiC在Cl₂+Ar混合气体中的ICP刻蚀工艺研究[J]. 真空科学与技术学报, 2006, 26(6): 500-503. JIA H J, YANG Y T, CHAI C C, et al. Inductively coupled plasma etching of 4H-SiC in Cl₂+Ar mixture[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2006, 26(6): 500-503 (in Chinese).

- [8] INAGAKI N, NARUSHIM K, TUCHIDA N, et al. Surface characterization of plasma-modified poly (ethylene terephthalate) film surfaces[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004, 42(20): 3727-3740.
- [9] LI R, YE L, MAI Y W. Application of plasma technologies in fibre-reinforced polymer composites: a review of recent developments[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1997, 28(1): 73-86.
- [10] 王存涛. 等离子体改性PAN基碳纤维/聚酰亚胺界面强度的研究[D]. 上海: 东华大学, 2011.
WANG C L. Study on interfacial strength of atmospheric pressure plasma modified PAN-based carbon fiber/polyimide[D]. Shanghai: Donghua University, 2011 (in Chinese).
- [11] 于斌斌, 袁军堂, 汪振华, 等. 多层等离子体蚀刻技术的研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2013, 33(3): 262-266.
YU B B, YUAN J T, WANG Z H, et al. Novel technique for multi-partitioned plasma etching[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2013, 33(3): 262-266 (in Chinese).
- [12] 刘哲. 等离子体处理对PBO纤维, 碳纤维表面性能及其复合材料界面性能的影响[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
LIU Z. Influence of plasma treatment on surface property of PBO fiber, carbon fiber and interfacial property of their composites[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014 (in Chinese).
- [13] PIERSON H O. Handbook of refractory carbides & nitrides: properties, characteristics, processing and apps[M]. Elsevier, 1996: 101-110.
- [14] 吴守军, 桂单明. 碳化铬涂层T/P24在750 °C空气中的抗氧化性能研究[J]. *中国机械工程*, 2013, 24(1): 99-103.
WU S J, GUI D M. Oxidation of chrome carbide coated by T/P24 in air at 750 °C[J]. *China Mechanical Engineering*, 2013, 24(1): 99-103 (in Chinese).
- [15] 赵志星, 金山同. 熔渣法碳化铬涂层的抗氧化性能研究[J]. *金属热处理*, 2002, 27(6): 18-21.
ZHAO Z X, JIN S T. Oxidation resistance of chromium carbide coating by molten slag method[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2002, 27(6): 18-21 (in Chinese).
- [16] 周正, 姚海华, 高峰, 等. Cr₂₃C₆-NiCr涂层制备及其高温氧化行为[J]. *中国表面工程*, 2011, 24(6): 19-23.
ZHOU Z, YAO H H, GAO F, et al. Preparation and high temperature oxidation behavior of Cr₂₃C₆-NiCr thermal sprayed coatings[J]. *China Surface Engineering*, 2011, 24(6): 19-23 (in Chinese).
- [17] PITTMAN C U, JIANG W, HE G R, et al. Oxygen plasma and isobutylene plasma treatments of carbon fibers: determination of surface functionality and effects on composite properties[J]. *Carbon*, 1998, 36(1): 25-37.
- [18] DILSIZ N, EBERT E, WEISWEILER W, et al. Effect of plasma polymerization on carbon fibers used for fiber/epoxy composites[J]. *Journal of colloid and interface science*, 1995, 170(1): 241-248.
- [19] MUJIN S, BAORONG H, YISHENG W, et al. The surface of carbon fibres continuously treated by cold plasma[J]. *Composites Science and Technology*, 1989, 34(4): 353-364.
- [20] 徐重, 等. 等离子表面冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 22-26.
XU Z, et al. Plasma surface metallurgy[M]. Beijing: Science Press, 2008: 22-26 (in Chinese).
- [21] 安康, 刘小萍, 李晓静, 等. 新型高功率MPCVD金刚石膜装置的数值模拟与实验研究[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(6): 1544-1550.
AN K, LIU X P, LI X J, et al. Numerical simulation and experimental study of a novel high-power microwave plasma CVD reactor for diamond films deposition[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, 44(6): 1544-1550 (in Chinese).
- [22] 高原, 徐晋勇. 双辉渗金属放电效应及电极结构设计原理[J]. *材料导报*, 2008(S1): 307-309.
GAO Y, XU J Y. Discharge effect and electrode structure design principle of double glow discharge plasma surface alloying[J]. *Materials Review*, 2008(S1): 307-309 (in Chinese).
- [23] 华云峰, 李争显, 黄春良, 等. C/C复合材料表面双层辉光等离子制备铼涂层研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(11): 2013-2016.
HUA Y F, LI Z X, HUANG C L, et al. Study of coating deposited on C/C substrate by double-glow plasma[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(11): 2013-2016 (in Chinese).
- [24] WANG D Y, WENG K W, CHANG C L, et al. Synthesis of Cr₃C₂ coatings for tribological applications[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1999, 120: 622-628.

(责任编辑: 王文宇)