

• 研究论文 •

化学气相反应法制备不同碳基体表面 SiC 涂层组织结构分析

杨鑫^a 黄启忠^{*,a} 邹艳红^b 苏哲安^a 谢志勇^a
张明瑜^a 常新^a

(^a中南大学粉末冶金国家重点实验室 长沙 410083)

(^b中南大学材料科学与工程博士后流动站 长沙 410083)

摘要 采用化学气相反应法,以同种工艺分别在石墨和 C/C 复合材料表面制备了 SiC 涂层,借助 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)及能谱分析等手段分析了涂层的微观结构,研究了不同碳基体对 SiC 涂层结构和表面形貌的影响,并初步对比考察了涂层的高温抗氧化性能.结果表明:制备的 SiC 涂层整体致密,与基体结合良好,但存在明显的结构差异.石墨表面制得的 SiC 涂层呈梯度分布,涂层主要由致密外层及过渡内层组成,而 C/C 复合材料表面制得的 SiC 涂层仅由致密外层组成;在 1823 K 的空气氧化氛围中,与 C/C 复合材料 SiC 涂层试样相比,石墨 SiC 涂层试样表现出更好的高温抗氧化性能,经 30 h 氧化及 7 次循环热震实验后,涂层试样的氧化失重率仅为 0.182%.

关键词 C/C 复合材料; 石墨; 抗氧化涂层; SiC

Analysis on the Structure Variation of SiC Coatings on Different Carbon Materials Prepared with Chemical Vapor Reaction

YANG, Xin^a HUANG, Qi-Zhong^{*,a} ZOU, Yan-Hong^b SU, Zhe-An^a XIE, Zhi-Yong^a
ZHANG, Ming-Yu^a CHANG, Xin^a

(^a State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083)

(^b Materials Science and Engineering Post-doctoral Research Center, Central South University, Changsha 410083)

Abstract To protect carbon materials from oxidation, SiC coatings were prepared on carbon/carbon (C/C) composites and graphite by the chemical vapor reaction (CVR) in the same condition. Microstructure of the as-prepared coating was studied by using XRD, SEM and EDS analyses. The influence of different carbon substrates on the structure and surface morphology of the SiC coating was discussed, and then the oxidation resistance of the two obtained samples was tested and compared. The results show that: though the two as-prepared coatings are compact and have a good bonding ability with substrate, they reveal an obvious structure difference. The obtained SiC coating on graphite shows a gradient distribution, which consists of the dense out-layer and inner transitional layer; while the coating on C/C composites only reveals a dense out-layer structure. The oxidation test indicates that the SiC coated graphite exhibits better anti-oxidation property than the SiC coated C/C composites, and after oxidation in air at 1823 K for 30 h and the thermal cycling between 1823 K and room temperature for 7 times, the weight loss of the coated graphite is only 0.182%.

Keywords carbon/carbon composites; graphite; anti-oxidation coating; SiC

* E-mail: qzhuang0218@yahoo.cn

Received May 27, 2008; revised July 10, 2008; accepted August 26, 2008.

国家 973 计划项目(No. 2006CB600901)、国家自然科学基金(No. 50772134)资助项目.

C/C 复合材料是目前新材料领域重点研究和开发的一种新型超高温热结构材料, 由于其综合了纤维增强复合材料优良的力学性能及碳质材料优异的高温性能, 具有密度小、比强度大、线膨胀系数低、热导率高、抗热震性好、耐烧蚀和化学稳定性好的特点^[1~3], 因而成为宇航工业和其它领域耐热结构的关键材料. 然而, C/C 复合材料在有氧气氛中易氧化的特性^[4,5], 严重影响了其力学性能的发 挥, 使得其作为高温材料的应用受到了极大的限制. 所以为充分发挥 C/C 复合材料高温应用潜力, 必须对其进行氧化防护. 目前 C/C 复合材料的抗氧化设计思路主要有两种: 内部基体改性技术和外部抗氧化涂层技术^[6,7]. 基体改进技术一定程度上能有效地实现 C/C 复合材料低温氧化防护, 但添加的改性抑制剂(如硼酸盐、磷酸盐)^[8]会对材料的性能尤其是高温力学性能将产生不利的影响^[9,10], 而且随着抗氧化时间的延长和温度的提高, 硼酸盐类玻璃形成后具有较高的蒸气压及氧扩散渗透率, 因此, 其防护的有效性被局限在 1273 K 以下^[11]. 为实现长时间, 更高温度段的氧化防护, 必须采用涂层技术切断外部氧扩散入侵基体的通道, 以保证实现炭材料和外部有氧气氛的有效隔离.

许多高温陶瓷(如 Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , HfO_2 , Y_2O_3 , Y_2SiO_5 , SiC , Si_3N_4 , MoSi_2 , CrSi_2 , B_4C 和 TaC 等)因具有熔点高、热稳定性好、氧渗透率低, 线膨胀系数低等特点而被作为抗氧化涂层物质广泛使用. 其中 SiC 作为抗氧化涂层受到了特别关注, SiC 之所以受到特别的青睐是因为在氧化过程中它形成的二氧化硅玻璃具有自愈合性, 能在涂层表面形成一致密的氧、碳扩散阻挡层. 此外, 它还与 C/C 复合材料具有良好的化学物理相容性和相近的线膨胀系数^[12], 因而是理想的炭材料高温抗氧化涂层物质. 目前, 已报道的 SiC 涂层的制备方法主要有: 化学气相沉积^[13]、等离子喷涂^[14]、包埋浸渗^[15]和刷涂反应^[16]等. 化学气相沉积和等离子喷涂是一种高成本的工艺, 缺点是操作复杂、不能一次涂敷所有面, 且制备的涂层存在裂纹孔洞等缺陷^[17], 这就制约了其实际应用. 包埋法和刷涂法虽然操作简便、成本低, 且制备的涂层与基体结合紧密, 具有良好的抗热震性能, 但制备涂层的整体均一可靠性问题一直未能得到有效解决, 不能满足大尺寸形状复杂试样涂层的制备. 总的说来, 目前所开发的这些方法仍存在缺点和不足, 虽然在实验室中取得了很大的进展, 但离实际应用还存在一定的差距. 因此, 为满足未来炭材料高温长时间抗氧化要求, 在不断选择新涂层物质的同时, 还必须开发更好的涂层制备工艺. 基于此, 本文尝试了一种新的制备 SiC 涂层的方法, 采用化学气相反应法在石墨和 C/C 复合材料表面制备了 SiC 涂层, 对比分析了不同炭材料表

面 SiC 涂层的组织结构, 探讨了涂层结构差异形成的原因, 并初步考察了涂层的高温抗氧化性能.

1 实验

1.1 实验原料及方法

实验用主要原料有: 工业用 Si 块, 纯度 $\geq 99.4\%$; SiO_2 粗粉, 纯度 $\geq 99.2\%$, 粒度为 0.1 mm. 实验室自制 C/C 复合材料, 密度为 $\rho=1.72 \text{ g/cm}^3$. 选取的石墨材料密度为 $\rho=1.76 \text{ g/cm}^3$.

将 C/C 复合材料和石墨材料, 制成 $12 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的抗氧化试样, 表面用 600 号砂纸打磨, 并打掉棱角, 增加试样表面的粗糙度, 以利于涂层的生成和增加结合强度. 超声波清洗 15 min 后, 放入干燥箱烘干待用. 将 Si 块和 SiO_2 粗粉置于真空感应石墨化炉中高温保温以生成 Si, SiO_2 及 SiO 混合蒸气, 并将其引入反应室与炭材料试样反应以生成 SiC 涂层. 具体制备工艺见文献[18].

1.2 氧化及检测

将开放式硅钼棒炉加热到 1823 K, 然后将试样放入炉中, 迅速推入恒温区, 每隔一段时间周期性地从炉内取出试样, 冷却至室温后, 在分析天平(精确到 0.0001 g)上称量, 按公式 $\Delta W = [(m_0 - m_i)/m_0] \times 100\%$ (m_0 和 m_i 分别为涂层试样的原始质量及其氧化后的质量)计算试样在氧化过程中的氧化失重率, 以同时考察涂层的等温抗氧化性能及热震性能. 借助 X 射线衍射仪对涂层进行物相分析, 采用日本 Inca, JSM-6700F 型扫描电镜(SEM)观察涂层的形貌及结构, 并利用 KEVEX 能谱(EDS)分析涂层中的元素分布.

2 结果与讨论

2.1 涂层的相组成

图 1 是化学气相反应法制备的不同炭材料表面 SiC 涂层的 XRD 分析图谱. 由图 1(a)可知, 采用化学气相反应法制备的石墨表面涂层的主要物相为 $\beta\text{-SiC}$ 及 Si; 且图谱中 $\beta\text{-SiC}$ 对应的峰强明显强于 Si 的衍射峰, 说明涂层主要由 $\beta\text{-SiC}$ 和极少量的游离 Si 组成. 图 1(b)为制备的 C/C 复合材料表面涂层的 XRD 分析图谱, 对比图 1(a), 图谱中虽然也出现了很强的 $\beta\text{-SiC}$ 衍射峰, 但检测到的 Si 衍射峰却极其微弱(在图谱中几乎很难看出), 说明涂层同样由 $\beta\text{-SiC}$ 和极少量 Si 组成. 涂层表面含有的极少量 Si 均与制备过程中硅蒸气的冷却黏附作用有关, 由于实际制备过程中, 因为放置试样时, 石墨试样更靠近蒸发源, 所以降温时, 试样表面残存的过量 Si 蒸气将

来不及充分扩散渗入基体并与之反应生成 SiC, 从而导致制备的石墨涂层表面游离态 Si 含量相对较高. 相关研究表明^[19], 硅基涂层中含少量游离态 Si 不仅可以封填涂层中存在的裂纹、孔洞等缺陷, 而且还能缓解涂层与基体因热膨胀系数差异而产生的应力, 这对提高涂层的抗氧化性能将是十分有益的. 此外, 由图 1 可知, 在不同炭材料表面制备涂层得到的 XRD 图谱中, 均未发现 C 衍射峰的存在, 说明采用化学气相反应法在石墨和 C/C 复合材料表面制备的 SiC 涂层不仅具有一定的厚度, 而且能够连续地铺展在基体表面, 涂层整体致密性高.

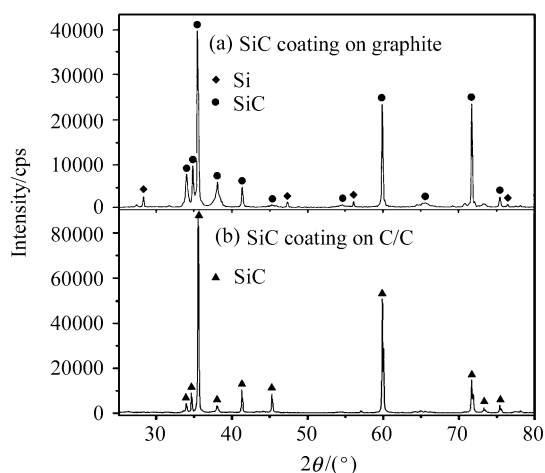


图 1 采用化学气相反应法制备不同炭材料表面 SiC 涂层 XRD 图谱: (a) 石墨基体表面 SiC 涂层; (b) C/C 复合材料表面 SiC 涂层

Figure 1 XRD patterns of the SiC coating on different carbon materials prepared with CVR: (a) SiC coating on graphite and (b) SiC coating on C/C composites

2.2 涂层的组织结构

2.2.1 涂层的表面形貌

图 2, 3 分别为化学气相反应法制备的石墨及 C/C 复合材料 SiC 涂层的表面形貌及能谱分析结果. 能谱分析结果表明, 涂层表面的晶粒主要由 C, Si 两种元素组成, 且原子百分比接近 1, 结合 XRD 分析结果, 可知生成的晶粒为 SiC 晶粒. 此外, 由图中的 SEM 扫描照片可知, 采用化学气相反应法在石墨和 C/C 复合材料表面制备的 SiC 涂层, 其表面形貌及组织结构具有相似性: 总体上看, 涂层的表面都很粗糙, 且涂层整体由形状较规则的粒状和片状的 SiC 晶粒相互挤压堆积而成. 这种瓦砾状堆积结构的产生与制备过程中 SiC 晶粒的非均匀形核, 形核率和长大速率的不一致有关, SiC 晶粒的非均匀形核使得晶粒的取向变得混乱, 形核率和长大速率的不一致导致了晶粒在生长过程中形貌和大小的不同, 三

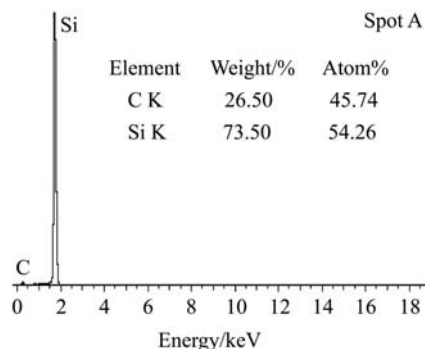
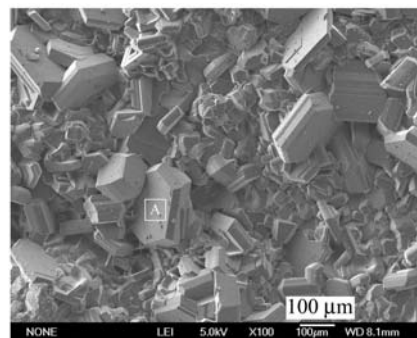


图 2 采用化学气相反应法制备的石墨 SiC 涂层表面形貌及能谱分析结果

Figure 2 SEM micrograph and EDS analyses of SiC coating on graphite obtained by CVR

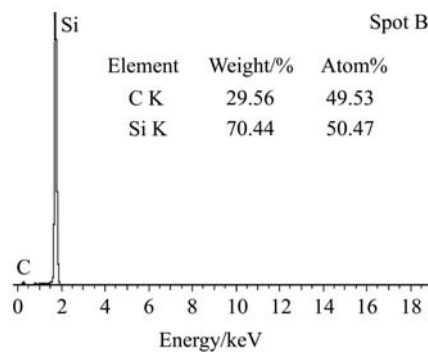
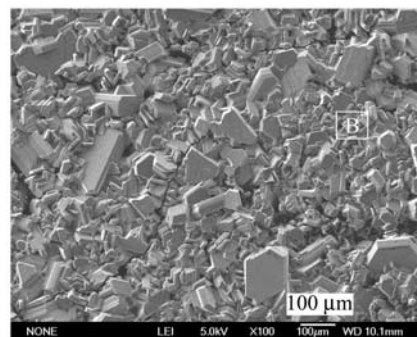


图 3 采用化学气相反应法制备的 C/C 复合材料 SiC 涂层表面形貌及能谱分析结果

Figure 3 SEM micrograph and EDS analyses of SiC coating on C/C composites obtained by CVR

者共同作用导致了这种密集堆积结构的形成. 这种大小晶粒堆积型结构, 增加了涂层内的结合界面, 可以有效地避免应力集中导致的裂纹扩展, 有利于涂层综合力学性能的提高.

在相同放大倍数下比较石墨和 C/C 复合材料表面的 SiC 涂层形貌(图 2, 3)可以发现, 石墨表面的 SiC 晶粒堆积排列得相当紧凑致密, 使得涂层整体呈现出连续致密的结构, 这种致密性的结构有利于阻挡高温下氧的扩散入侵, 能有效提高涂层的高温抗氧化性能. 相比之下, C/C 复合材料表面的 SiC 涂层结构却较为疏松, 存在明显的裂纹、孔洞等缺陷. SiC 涂层在石墨和 C/C 复合材料表面致密性的不同与基体材料自身的性质有关, 相对 C/C 复合材料而言, 石墨中的碳结构更接近理想石墨晶体^[20], 结构上的缺陷少, 因此硅化反应后容易在其表面获得致密性高的 SiC 涂层, 且高温冷却至室温时, 因各部分基体碳热膨胀系数相近, 故能发生均匀收缩, 从而降低了制备过程中裂纹的产生几率. 相反, C/C 复合材料却是一种由碳纤维增强体和热解炭组成的复合材料, 且随制备工艺条件的不同, 能得到不同结构的热解炭^[21], 因此结构上呈现出一定的各向异性, 加之碳纤维与热解炭存在硅化难易程度上的差别^[22], 且其制备过程中又很难避免结构上缺陷的产生(存在孔洞、裂纹等缺陷), 故以上因素导致了气相反应后得到的 SiC 涂层较为疏松, 并存在少量孔洞等缺陷. 此外, C/C 复合材料在水平和垂直方向上热膨胀系数的不同^[23]又导致了高温冷却至室温时 SiC 涂层中裂纹的产生. 这些孔洞、裂纹等缺陷都将对涂层的高温抗氧化性能产生不利的影响.

2.2.2 涂层的截面形貌

图 4, 5 分别为采用化学气相反应法在石墨及 C/C 复合材料表面制备的 SiC 涂层截面形貌照片. 从图中可以看出, 采用同种工艺在不同炭基体表面得到的 SiC 涂层都很致密, 且具有一定的厚度, 但总体分布不均匀. 从宏观上看, 涂层表面均由颗粒状的 SiC 晶粒组成, 涂层整体分布连续, 且涂层与基体未出现明显的结合界面, 说明涂层与基体具有良好的化学物理相容性. 同时, 由于采用化学气相反应法制备的 SiC 涂层, 涂层主要是通过混合蒸气扩散渗入基体内部并与之反应而生成, 因此, 涂层与基体之间为化学结合, 具有很好的结合强度. 由图 4, 5 可知, 制备的 SiC 涂层渗入基体都很深, 而且在一定深度内相互连接, 与基体呈交互融合状, 说明涂层与基体之间具有很强的结合力, 这对提高涂层的高温抗热震性能将是十分有利的.

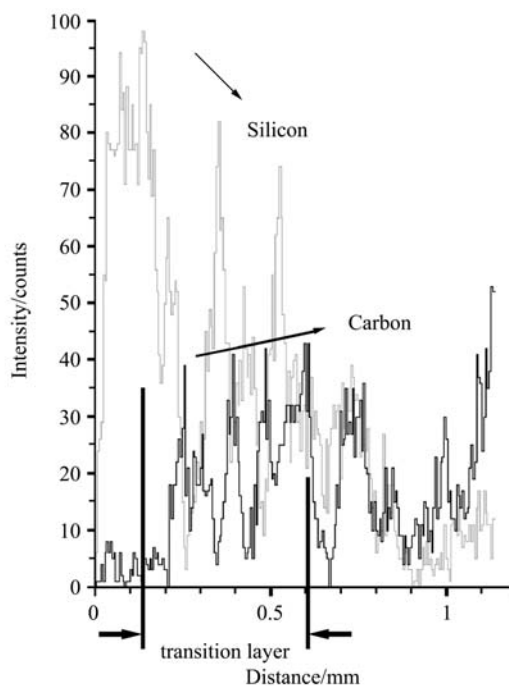
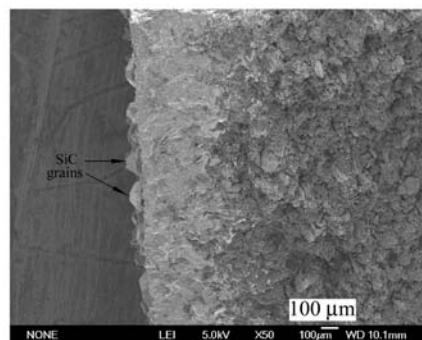


图 4 化学气相反应法制备石墨表面 SiC 梯度涂层截面形貌及能谱分析结果

Figure 4 SEM image and element line scanning EDS analyses of the cross-section of the SiC graded coating

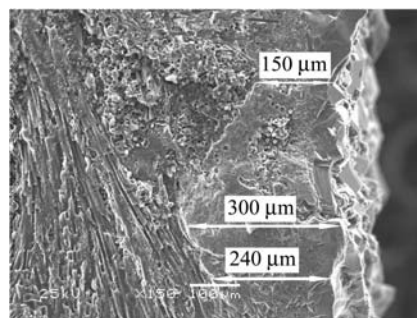


图 5 化学气相反应法制备 C/C 复合材料表面 SiC 涂层截面形貌

Figure 5 SEM cross-section image of the as-prepared SiC coating on C/C composites

采用化学气相反应法在石墨及 C/C 复合材料表面

制备的 SiC 涂层虽然具有以上的共性,但也存在明显的结构差异.对比图 4, 5 可知,石墨表面的 SiC 涂层存在明显的过渡层,涂层整体由致密外层及过渡内层组成,而 C/C 复合材料表面的 SiC 涂层仅由致密外层构成,在涂层与基体之间未出现明显的过渡内层.为进一步研究石墨表面 SiC 涂层结构,对其截面由外到内进行线扫描分析,结果表明,在整个扫描区间,涂层由外到内 Si 含量呈梯度减少,最外层含量达到最高,随后在涂层与基体结合处含量逐渐降低;而 C 含量变化却正好相反.由能谱分析结果可知,石墨表面的 SiC 涂层呈梯度分布,由外向内,涂层中 Si 含量总体逐渐降低,而 C 含量却逐渐升高;说明化学气相反应后,最外层 SiC 含量高,形成的涂层较致密,为致密外层;而内层中的 SiC 含量逐渐降低,说明在基体与致密外层间形成了过渡内层. SiC 梯度涂层的形成与气相反应过程中,混合蒸气与碳基体的反应、扩散竞争作用有关.在涂层形成过程中,当扩散速率远大于反应速率时,扩散过程较迅速,基体外部的混合蒸气扩散至基体表层时,将来不及与基体充分反应,便大量渗入基体内部.此时,混合蒸气与基体表层的气相反应有限,反应转化而成的 SiC 不能连成致密整体,均匀分散在基体表面,导致反应终结时,不能得到连续致密的 SiC 涂层.当反应速率远大于扩散速率时,扩散进入基体表层的混合蒸气将来不及渗入基体内部,便充分与碳基体发生反应转化成 SiC,由于生成的 SiC 会产生体积膨胀效应,因此对表层基体具有较好的封堵作用.当表层基体中存在的孔洞等缺陷逐步被封填后,混合蒸气扩散受阻,滞留在表层的大量混合蒸气将继续与基体碳充分反应生成 SiC,于是生成的 SiC 便相互膨胀连成致密整体,形成连续致密的 SiC 涂层.

基于以上的分析,可以得出,化学气相反应过程中,形成 SiC 梯度涂层的必要条件是:混合蒸气在碳基体内的扩散速率必须小于其与基体碳的反应速率.只有满足此条件,才有可能在基体表面形成致密的梯度涂层.对于本实验,由于化学气相反应后在石墨和 C/C 复合材料表面均得到了连续致密的 SiC 涂层,说明气相反应时混合蒸气的扩散速率小于其与基体反应速率;根据阿仑尼乌斯公式 $k=A\exp(-E/RT)$,由于式中的 R 为气体常数,而频率因子 A 和活化能 E 对一定的反应也都是常数,故混合蒸气与基体的反应速率常数只与温度相关.当制备温度固定后,混合蒸气与不同碳基体的反应速率便确定.由于制备涂层时采用的是同种工艺(制备温度、保温时间均相同),因此当混合蒸气与不同碳基体的反应速率相差不大时,可以认为二者大致相等,所以其对涂层结构的影响也相对有限;鉴于此,可以认为梯度涂层的形成主要与混合蒸气在不同碳基体内的扩散速率相关.

众所周知,因为石墨和 C/C 复合材料是两种不同的炭材料,所以两者在结构和组成上的差异将导致气体在其基体内扩散速率的不同.从结构组成上看,石墨主要由单一的基体碳组成,且石墨化后碳层之间的排列较规则,结构上的缺陷少;因此化学气相反应过程中,混合蒸气在其基体内的扩散速率比较均匀一致,在反应速率大于扩散速率的情况下,混合蒸气在基体中由表及内进行扩散反应时,首先将在基体外表层形成均一涂层骨架;随着保温时间的延长、扩散反应的继续进行,混合蒸气在逐步封填致密化涂层骨架同时,部分蒸气还将继续扩散渗入基体内部从而形成 SiC 过渡层.反应终结时,导致形成明显的致密外层及过渡内层.因此,可以认为,石墨表面 SiC 梯度涂层的形成与其组成的单一及结构的均一性有关.与此相反, C/C 复合材料却是典型的多相组织,其微观结构组成包括碳纤维、基体碳、空隙、碳布叠层界面、碳纤维/基体界面等.因此, C/C 复合材料在微观结构及组成上的多元化将直接导致混合蒸气在其基体内扩散速率的不同.相关研究表明^[24],碳纤维对 Si 的扩散渗透具有阻碍作用,而基体中存在的空隙、裂纹等缺陷却有利于气体的扩散,故气相反应时,可以认为混合蒸气在 C/C 基体内的扩散难易程度为:空隙 > 界面 > 基体碳 > 碳纤维.由图 5 可知,混合蒸气在 C/C 复合材料基体内扩散的差异性导致了得到的 SiC 涂层在基体表层不同部位呈现不同的厚度形貌.从图 5 中可以看出,当碳纤维垂直图中基体截面处时,得到的涂层最薄,只有 150 μm ;在图中碳纤维平行基体截面处,涂层厚度增加到 220 μm ;而在基体表层碳纤维转换方向处,涂层厚度达到最大,为 300 μm .正因为碳纤维对 Si 的扩散渗透具有阻碍作用,所以,在图中纤维含量高的部位得到的涂层较薄,而在基体表层碳纤维转换方向处,大量热解碳填充在此部位,故得到的涂层厚度较厚.当混合蒸气在 C/C 复合材料表面形成致密 SiC 涂层后,随着保温时间的延长,混合蒸气将继续扩散渗入基体内部;由于 C/C 复合材料结构及组分上的差异性,混合蒸气在基体内很难实现均匀扩散,扩散时,混合蒸气将优先在缺陷、碳纤维与热解碳界面结合处向内扩散,而不能像其在石墨中那样,能够在碳基体内实现均匀扩散;此外,由于后续扩散至基体内部的混合蒸气量毕竟有限,在缺陷、界面等处反应产生的 SiC 量也少,因此,气相反应后,生成的 SiC 很难连成致密整体,形成过渡内层.

3 涂层的高温抗氧化效果

为考察采用化学气相反应法制备的不同碳基体表

面 SiC 涂层的高温抗氧化性能, 对其进行 1823 K 的恒温抗氧化对比测试, 结果如图 6 所示. 另外, 为对比证实制备涂层的抗氧化效果, 同时还进行了 C/C 复合材料和石墨裸样的抗氧化实验; 经 0.5 h 的氧化后, C/C 和石墨试样的氧化失重率分别为 64.4%, 42.9%, 说明在 1823 K 的氧化氛围中, 二者抗高温氧化性能极差. 从图 6 中可以看出, 带有 SiC 涂层的试样其高温抗氧化性能均得到明显的提高; 此外, 与带 SiC 涂层的石墨试样相比, C/C 复合材料 SiC 涂层试样在 1823 K 空气环境中表现出相对较差的氧化性防护性能, 经过 6 h 氧化后, 其氧化失重率已接近 5.6%; 而带 SiC 涂层的石墨试样在经过 30 h 的高温氧化及 7 次 1823 K 至室温的循环热震处理后, 氧化失重率仅为 0.182%, 说明制备的 SiC 涂层对石墨基体具有 1823 K 的长期抗氧化防护能力.

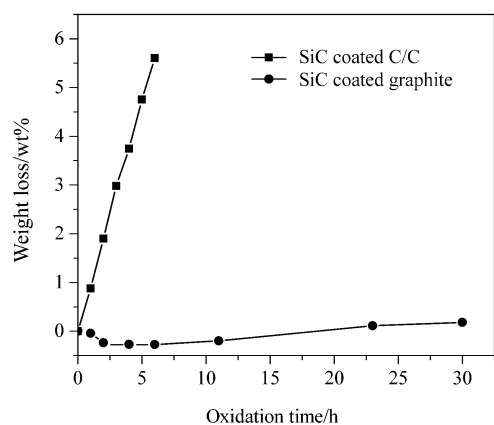


图 6 SiC 涂层试样在 1823 K 的氧化失重率曲线

Figure 6 The isothermal oxidation curves of the SiC coated samples in air at 1823 K

4 结论

(1) 采用化学气相反应法在石墨及 C/C 复合材料表面可制得完整、致密性高的 SiC 涂层, 涂层与基体的结合为化学结合, 结合强度高.

(2) 采用同种工艺制备的石墨及 C/C 复合材料表面 SiC 涂层存在明显的结构差异. 石墨表面制得的 SiC 涂层呈梯度分布, 涂层主要由致密外层及过渡内层组成, 而 C/C 复合材料表面制得的 SiC 涂层仅由致密外层组成, 涂层与基体之间未出现明显的过渡内层.

(3) 过渡内层的形成与否与炭材料的结构及组成有关, 炭材料在结构及组成上的差异性直接影响了混合蒸气在其基体内扩散的均一化程度, 从而导致气相反应后制备的 SiC 涂层存在结构上的差异. 石墨表面 SiC 梯度涂层的形成与其组成的单一及结构的均一性有关, 而 C/C 复合材料在结构及组成上的多元化导致了化学气相

反应过程中混合蒸气很难在其基体内实现均匀扩散, 因此, 较难形成过渡内层.

(4) 在石墨表面制备的 SiC 涂层试样高温抗氧化性能优于 C/C 复合材料 SiC 涂层试样, 经过 30 h 高温长时间等温氧化及 7 次的循环热震处理后, 石墨试样的氧化失重率仅为 0.182%, 说明制备的 SiC 涂层在 1823 K 的氧化氛围中, 能对石墨基体起到长期有效的氧化防护.

References

- 1 Fu, Q.-G.; Li, H.-J.; Shi, X.-H.; Li, K.-Z.; Sun, G.-D. *Scr. Mater.* **2005**, *52*, 923.
- 2 Ran, L.-P.; Yi, M.-Z.; Jiang, J.-X.; Ge, Y.-C. *New Carbon Mater.* **2006**, *21*, 231 (in Chinese). (冉丽萍, 易茂中, 蒋建献, 葛毅成, 新型炭材料, **2006**, *21*, 231.)
- 3 Kim, J.-I.; Kim, W.-J.; Choi, D.-J.; Park, J.-Y.; Ryu, W.-S. *Carbon* **2005**, *43*, 1749.
- 4 Smeacetto, F.; Salvo, M.; Ferraris, M. *Carbon* **2002**, *40*, 583.
- 5 Labruquère, S.; Blanchard, H.; Paillet, R.; Naslain, R. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2002**, *22*, 1001.
- 6 Smeacetto, F.; Ferraris, M.; Salvo, M. *Carbon* **2003**, *41*, 2105.
- 7 Isola, C.; Appendino, P.; Bosco, F.; Ferraris, M.; Salvo, M. *Carbon* **1998**, *36*, 1213.
- 8 Zhu, Y.-C.; Ohtani, S.; Sato, Y.; Iwamoto, N. *Carbon* **2000**, *38*, 501.
- 9 Jiao, G.-S.; Li, H.-J.; Li, K.-Z.; Wang, C.; Wei, J. *J. Chin. Ceram. Soc.* **2007**, *35*, 721 (in Chinese). (焦更生, 李贺军, 李克智, 王闯, 魏剑, 硅酸盐学报, **2007**, *35*, 721.)
- 10 Li, H.-J. *New Carbon Mater.* **2001**, *16*, 79 (in Chinese). (李贺军, 新型炭材料, **2001**, *16*, 79.)
- 11 Fu, Q.-G.; Li, H.-J.; Shi, X.-H.; Li, K.-Z.; Wei, J.; Huang, M. *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 431.
- 12 Zhu, Q.-S.; Qiu, X.-L.; Ma, C.-W. *Carbon* **1999**, *37*, 1475.
- 13 Cheng, L.-F.; Xu, Y.-D.; Zhang, L.-T.; Yin, X.-W. *Carbon* **2000**, *38*, 1493.
- 14 Friedrich, C.; Gadow, R.; Speicher, M. *Surf. Coat. Technol.* **2002**, *151~152*, 405.
- 15 Huang, J.-F.; Zeng, X.-R.; Li, H.-J.; Xiong, X.-B.; Fu, Y.-W. *Carbon* **2004**, *42*, 1517.
- 16 Zhao, J.; Wang, G.; Guo, Q.-G.; Liu, L. *Fusion Eng. Des.* **2007**, *82*, 363.
- 17 Ferraris, M.; Salvo, M.; Smeacetto, F. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2002**, *22*, 2343.
- 18 Liu, X.-F.; Huang, Q.-Z.; Su, Z.-A.; Jiang, J.-X. *J. Chin. Ceram. Soc.* **2004**, *32*, 906 (in Chinese). (刘兴昉, 黄启忠, 苏哲安, 蒋建献, 硅酸盐学报, **2004**, *32*, 906.)

- 19 Zhang, Y.-L.; Li, H.-J.; Fu, Q.-G.; Li, K.-Z.; Hou, D.-S.; Fei, J. *Carbon* **2007**, *45*, 1130.
- 20 Zou, L.-H.; Huang, Y.; Huang, B.-Y.; Huang, Q.-Z. *New Carbon Mater.* **2001**, *16*, 63 (in Chinese).
(邹林华, 黄勇, 黄伯云, 黄启忠, 新型炭材料, **2001**, *16*, 63.)
- 21 Li, C.-J.; Ma, B.-X.; Huo, X.-X. *New Carbon Mater.* **1999**, *14*, 19 (in Chinese).
(李崇俊, 马伯信, 霍肖旭, 新型炭材料, **1999**, *14*, 19.)
- 22 Li, X.-K.; Liu, L.; Zhang, Y.-X.; Shen, S.-D.; Ge, S.; Ling, L.-C. *Carbon* **2001**, *39*, 159.
- 23 Guo, M.-L.; Shen, K.; Zheng, Y.-D. *Carbon* **1994**, *33*, 449.
- 24 Fu, Q.-G.; Li, H.-J.; Shi, X.-H.; Li, K.-Z.; Huang, M.; Sun, G.-D. *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *201*, 3082.

(A0805271 LU, Y. J.; FAN, Y. Y.)