复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第25卷 第5期 10月 2008年
Vol. 25 No. 5 October 2008

文章编号：1000-3851(2008)05-0079-06

3D C/SiC 复合材料的热辐射性能

武文明*，成来飞，王 炜
（西北工业大学 超高温结构复合材料国防科技重点实验室，西安 710072）

摘 要： 利用稳态量热计法和傅里叶红外光谱仪分别测定了 3D C/SiC 复合材料在 90℃时的半球向总发射率和室温法向光谱反射率，研究了表面形貌、涂层厚度及高温氧化对 3D C/SiC 热辐射性能的影响。结果表明：3D C/SiC具有优异的热辐射性能，其总发射率可达 0.83；随着 SiC 涂层厚度的增加，3D C/SiC 总发射率先降低后上升；高温氧化后，3D C/SiC 的热辐射性能有所提高。

关键词： 3D C/SiC 复合材料；热辐射性能；发射率；光谱反射率
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Thermal radiation properties of C/SiC composites

WU Wenming*, CHENG Laifei, WANG Wei
(National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The total hemisphere emissivity (ε_H) at 90℃ and the normal spectral reflectance at room temperature of 3D C/SiC composites were measured with the steady-state calorimeter method and FTIR, respectively. The effects of the surface morphology, thickness of SiC coating and high temperature oxidation on the thermal radiation properties of 3D C/SiC were investigated. The results show that 3D C/SiC composites have excellent thermal radiation properties and the total hemisphere emissivity attains 0.83. With increasing the SiC coating thickness, the total hemisphere emissivity of 3D C/SiC composites decreases first and increases then. After oxidation, the thermal radiation properties of 3D C/SiC with three character surface remarkably increase.

Keywords: 3D C/SiC composites; thermal radiation properties; emissivity; the normal spectral reflectance

C/SiC 复合材料作为一种耐高温低密度热结构材料，具有高比强、抗氧化、耐烧蚀和抗冲刷性能好等一系列优异性能[1]。在航天航空领域，由于 C/SiC 构件高温下仍能保持原有较高的强度，起到防热和承载的双重作用，既可有效减轻航天器的重量，又能够多次重复使用，从而成为各国竞相发展的战略材料[2-3]。热辐射性能是该种材料作为防热结构使用时的重要参考数据和进行热防护构件设计的关键参数之一，它能极大地影响 C/SiC 热结构部件的工作效能及其使用寿命[4]。所以材料表面的总发射率，作为决定材料热辐射能力大小的标志，就成为衡量航天领域热结构材料性能的重要指标[5]。

目前，国际上德国斯图加特大学 Neuer 教授领导的研究小组，对 2D C/C-SiC 复合材料法向总发射率及光谱发射率进行了深入研究[6-8]，但对 CVI C/SiC 复合材料热辐射性能的研究，国际和国内尚未见报道。本文中通过对 3D C/SiC 复合材料半球向总发射率和法向光谱反射率的测试，研究了材料表面特征、涂层厚度以及高温氧化对 3D C/SiC 复合材料热辐射性能的影响。

1 实验过程

1.1 试样制备及表面形貌观察

采用等温减压 CVI 工艺[9-11]对三维编织结构的碳纤维预制体进行沉积得到 C/SiC 复合材料，碳纤维为日本 Tory 公司生产的 300™，纤维体积分数为 40%。具体工艺为：(1) 通过丙烯在 960℃、压力 5 kPa 下的热解进行纤维原位沉积热解碳，沉

收稿日期：2007-11-01；收修改稿日期：2008-03-20
基金项目：国家自然科学基金重点项目(90405015)；国家杰出青年科学基金(50425208)
通讯作者：武文明，硕士，讲师，主要从事陶瓷基复合材料热辐射性能研究 E-mail：wenming-wu@163.com

积时间为 20 h；(2) 采用 CVI 工艺使三氯甲基硅烷(CH_3SiCl_3，MTS)在纤维预制体内沉积 SiC 基体，沉积温度为 1000℃，压力 5 kPa；氩气为稀释气体，流量≈350 mL/min；氢气为载气，通过鼓泡的方式将反应气带入到反应室内，流量≈350 mL/min，氢气与 MTS 摩尔比为 10，沉积时间 120 h；得到的 C/SiC 试样密度为 2.0 g/cm^3，残余气孔率为 15%～17%；(3) 机械加工得到 40 mm×40 mm×1 mm 的 3D C/SiC 试样，再利用 CVD 工艺在部分试样表面沉积不同厚度的 SiC 涂层；(4) 将部分沉积 SiC 涂层的 3D C/SiC 试样进行表面抛光处理；然后用扫描电镜(S-2700 型 SEM)对试样表面的形貌特征进行观察分析。

1.2　热辐射性能测试

在上海硅酸盐研究所采用稳态量热计法测定 3D C/SiC 复合材料的半球向总发射率，温度为 90℃，其测试原理可见 GJB 2502－95 方法 310[12]。利用 EQUINOX 55 型傅里叶红外光谱仪配 A562G 镀金积分球附件测定 3D C/SiC 复合材料室温法向光谱反射率，光谱范围 2.5～25 μm。

1.3　高温氧化实验

利用马弗炉将热辐射性能测试后的试样，在空气气氛下 1300℃恒温氧化 5 h，再次进行热辐射性能测试。

2　实验结果与讨论

2.1　表面特征的影响

3D C/SiC 复合材料 3 种表面状态的半球向总发射率如图 1(a)所示。可见，该类复合材料的总发射率都比较高，其中 SiC-C/SiC 的发射率明显高于其它两种，抛光 SiC-C/SiC 的发射率最低。根据图 1(b)中 3D C/SiC 复合材料 3 种表面状态的法向光谱反射率曲线可以看出：(1) 3D C/SiC 光谱反射率随波长变化的趋势基本一致，在波长＜10 μm 时，C/SiC 光谱反射率缓慢上升，平均不到 0.2；在波长 10～13 μm 之间，C/SiC 的光谱反射率值都迅速升高，波长 12.5 μm 处，达到了最高值。据文献[13]报道，SiC 在整个波长内的反射率都比较低，只在几处会出现反射率峰值，波长 12.5 μm 就是其中之一，可以断定该反射率峰值应该就是 SiC 的一处反射率特征峰，但 SiC 的反射率峰值比 3D C/SiC 3 种表面状态的都要高，这说明由于 C 纤维的存在使得 C/SiC 复合材料的光谱反射率特征峰值有所降低；(2) 抛光 SiC-C/SiC 的光谱反射率在整个测试波长范围内始终最高，根据 Kirchoff 定律可以判断，这是抛光 SiC-C/SiC 复合材料的总发射率明显低于其它两种材料的一个直接原因。

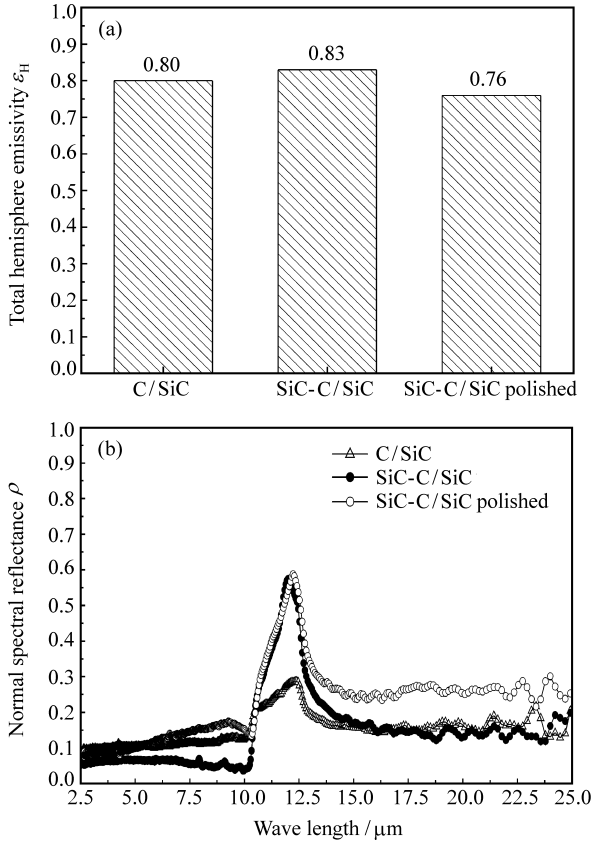
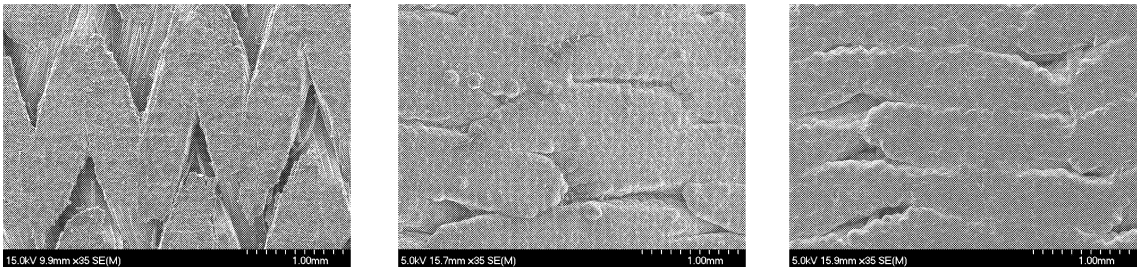


图 1　3D C/SiC 半球向总发射率和法向光谱反射率

Fig. 1　The total hemisphere emissivity and normal spectral reflectance of 3D C/SiC

假定 3D C/SiC 复合材料构件的表面温度为 1600℃，根据 Stefan-Boltzmann 定律计算后可知，抛光 SiC-C/SiC 复合材料表面辐射出的热流密度可达到 5.0×10^5 W/m^2 以上。该热流密度比航天器返回舱大部分区域的热流密度都大，因此判断 3D C/SiC复合材料的热辐射性能能够满足天地往返系统热结构件的使用要求[4]。

3D C/SiC 复合材料的热辐射性能受表面因素影响极大[5]。由于 3D C/SiC 复合材料采用三维四步编织法制备纤维预制体，编织角为 22°，纤维在空间的 4 个方向上伸展，三维整体编织物内部的所有孔隙连在一起，有利于沉积和渗透。但利用 CVI 沉积 SiC 基体后，也容易在纤维预制体编织角处形成大量开口小、中间大、类似于理想黑体腔结构的孔洞缺陷(图 2(a))，从而使无涂层 3D C/SiC 复合



(a) C/SiC (b) SiC-C/SiC (c) SiC-C/SiC polished

图 2 3D C/SiC 复合材料表面形貌

Fig. 2 The surface morphology of 3D C/SiC composites

材料的表面结构松散，粗糙度较大，增强了电磁波在材料表面的散射及吸收[14]，造成无涂层 C/SiC 的光谱反射率较小，使无涂层 3D C/SiC 获得较高的总发射率。无涂层 C/SiC 利用 CVD 工艺制备 SiC-C/SiC 的过程中，由于沉积反应气体的渗入将有 SiC 基体再次沉积，材料内部进行了二次致密化，材料中 SiC 的含量进一步升高。由图 2(b)可以看到，基体表面的编织孔洞缺陷几乎被完全封填，涂层表面形成大量球状 SiC 分散团聚颗粒，且相接触的团聚颗粒之间存在明显界面，这种显微结构造成材料表面粒子间的平均间距增大，单位体积内的粒子数减少，增强了热辐射的散射效应，降低了材料的光谱反射率[14]。另外，SiC 涂层厚度比较大时，复合材料可视为一块体，C/SiC 基底对于热辐射的贡献被完全屏蔽，材料的总发射率只取决于 SiC 涂层。又由于 SiC 本身也是一种高发射率物质[15-16]，随着材料表面 SiC 含量的增加，使得 3D SiC-C/SiC 获得最高的热辐射性能。SiC-C/SiC 表面抛光后的表面形貌如图 2(c)所示。可见，其表面的粗糙度较图 2(a)、2(b)明显降低。3D C/SiC 在抛光表面进行热辐射能量交换时，其镜面反射占主要地位，导致复合材料法向光谱反射率显著增强，进而引起材料表面总发射率降低。

2.2 涂层厚度的影响

图 3 为 3D C/SiC 复合材料半球向总发射率与涂层厚度的关系曲线。可以明显看出：随着 SiC 涂层厚度的增加，3D C/SiC 总发射率呈现出先降低后上升的趋势；当涂层厚度＞140 μm 时，总发射率增大的趋势逐渐平缓。另外，涂层厚度为 70 μm 时总发射率最低，此时的发射率只有 0.51；而当涂层厚度增加到 140 μm 时，3D C/SiC 总发射率达到 0.83，高于无涂层 C/SiC 的总发射率。这表明，

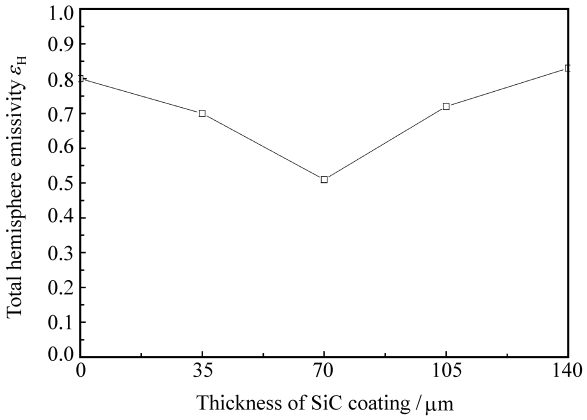


图 3 不同 SiC 涂层厚度 3D C/SiC 半球向总发射率

Fig. 3 The total hemisphere emissivity of 3D C/SiC with different coating thickness

C/SiC复合材料表面沉积 SiC 涂层不仅可以起到防氧化的作用，而且还能够提高复合材料的热辐射性能。

涂层对热辐射性能的影响可用以下模型解释[17]。由图 4 可见，涂层热辐射的能量来自于涂层自身的热辐射 C、对基底热辐射(J_b)的透射以及对外来热辐射(J_e)的反射三个部分。图 4 中，ρ_b为基底对从涂层入射到它上面的完全漫辐射的反射率；

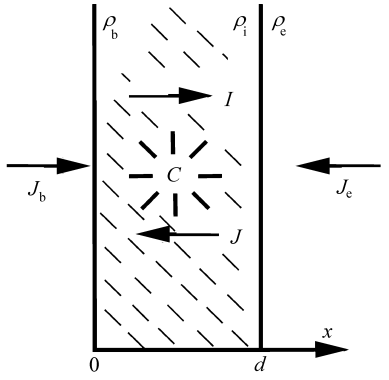


图 4 基底上的涂层

Fig. 4 The coating on substrate

ρ_i为涂层和真空界面对从涂层内入射的完全漫反射的反射率；ρ_e为涂层和真空界面对外来辐射的反射率；I 为涂层内沿 x 方向的正向能流；J 为反相能流。

根据上述模型可推导出涂层的表观发射率[17]：

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{(1-\rho_e)(1-\rho_b e^{-2Ad})}{1-\rho_e\rho_b e^{-2Ad}} \quad (1)$$

如果涂层均匀且厚度 d 或涂层单位体积的吸收系数 A 很大，以致 $e^{-Ad}\to 0$，则有 $\tilde{\varepsilon}=1-\rho_e$，即涂层的表观发射率完全由涂层表面反射决定。

根据以上模型，从图 5 不同 SiC 涂层厚度 C/SiC的光谱反射率曲线可以看出：3D C/SiC 涂层厚度为 70 μm 时，其光谱反射率值在红外波段逐渐升高，平均约 0.50，从而使其总发射率只有 0.51；而涂层厚度为 140 μm 时的光谱反射率值在红外波段都非常低，平均不到 0.2，只是在波长 12 μm 处出现了一个比较高的峰值，最终导致总发射率达到 0.83。

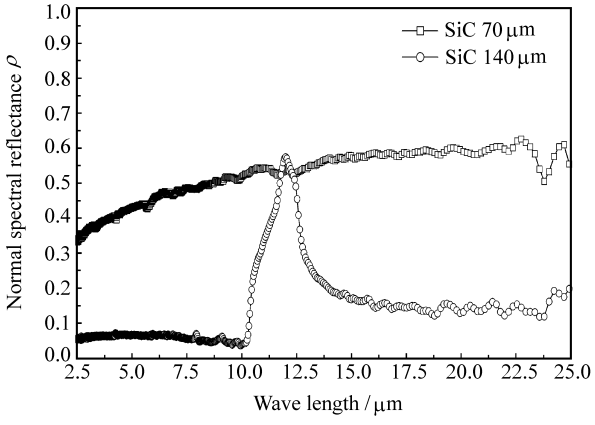


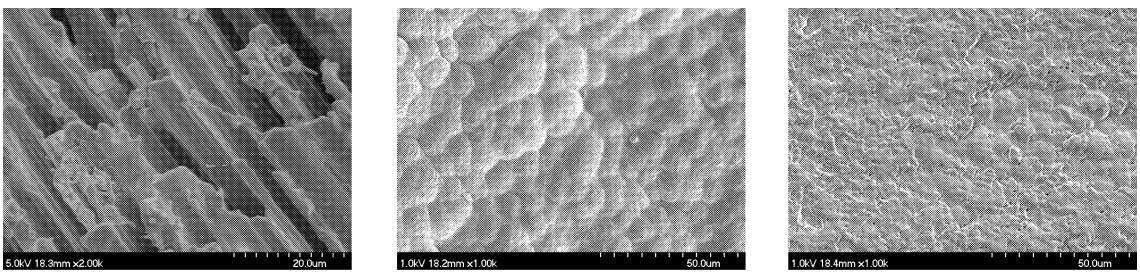
图 5　不同涂层厚度 3D C/SiC 法向光谱反射率

Fig. 5　The normal spectral reflectance of 3D C/SiC with different coating thickness

2.3　高温氧化的影响

高温氧化后 C/SiC 复合材料表面颜色发生变化，无涂层 C/SiC 变为浅绿色，SiC-C/SiC 出现蓝色区域，而抛光 SiC-C/SiC 大部分区域呈蓝色，说明 C/SiC 表面发生不同程度氧化，有氧化膜生成。图 6 为 3D C/SiC 复合材料表面高温氧化后的微观形貌。可以看出：无涂层 C/SiC 曝露在试样表面的 C 纤维，与氧气充分接触而完全氧化，生成气体从复合材料内逸出，使纤维原所在位置形成大量毛细管道(图 6(a))，从而在复合材料中形成更多孔隙，加剧了试样表面的粗糙度。SiC-C/SiC 表面生成类似玻璃态物质，该物质使 SiC-C/SiC 表面大量存在的 SiC 团聚颗粒形成粘连，模糊了颗粒之间的界面，而且封填了材料表面的裂纹缺陷(图 6(b))。进一步对氧化后的 SiC-C/SiC 作 EDS 能谱分析，确定 SiC 涂层表面的玻璃态物质为 SiO_2膜。而 SiC-C/SiC 抛光后在表面形成的密集微裂纹，成为氧气到达 C/SiC 内部 C 纤维的通道，其氧化程度明显较 SiC-C/SiC 高，从而在材料表面由于氧化生成气体的逸出，而形成大量微小孔洞(图 6(c))。

图 7(a)是 3D C/SiC 复合材料高温氧化后的半球向总发射率，比较图 1(a)可以明显看出：高温氧化后 3 种表面状态的 3D C/SiC 总发射率都有所升高，SiC-C/SiC 最高达到了 0.88。由 3D C/SiC 复合材料高温氧化后的法向光谱反射率曲线图 7(b)可以看出：在波段 2.5～7.0 μm，高温氧化后无涂层 C/SiC 的光谱反射率有一定升高，但在波长＞7.0 μm时，C/SiC 光谱反射率又下降更多，根据 Kirchoff 定律，必将提高 C/SiC 的总发射率；整个测试波长范围内，与高温氧化前相比，3 种表面状态的 C/SiC 在 9.09 μm、12.30 μm 和 20.80 μm 处都出现了 3 个显著的反射率峰，而且峰值所在位置也是一致的，根据文献[13]可知，反射率在 9.09 μm 和20.80 μm 处所达到的峰值，是 SiO_2 的反射率特征峰，而12.30 μm处的峰值，则是 SiC 的反射率特



(a) C/SiC　　(b) SiC-C/SiC　　(c) SiC-C/SiC polished

图 6　3D C/SiC 复合材料表面高温氧化后的微观形貌

Fig. 6　The surface micro-morphology of 3D C/SiC composites after oxidation

征峰；另外在波长 6.58 μm 前，氧化后 3D SiC-C/SiC 和抛光 SiC-C/SiC 的反射率的下降，引起 C/SiC 的总发射率升高，从而使 C/SiC 复合材料的热辐射性能进一步提高。

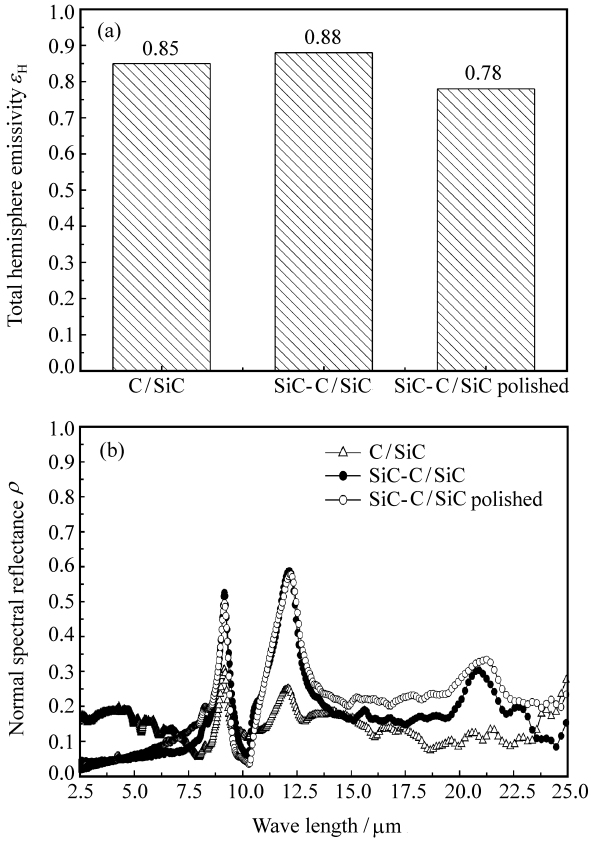


图 7 3D C/SiC 高温氧化后的半球向总发射率和法向光谱反射率

Fig. 7 The total hemisphere emissivity and normal spectral reflectance of 3D C/SiC after oxidation

3 结 论

（1）3D C/SiC 热辐射性能优异，SiC-C/SiC 的半球向总发射率达 0.83，能够满足高温热结构件的使用要求；抛光后光谱反射率升高，总发射率明显降低。

（2）SiC 涂层厚度对 C/SiC 热辐射性能影响较大，随着 SiC 涂层厚度的增加，3D C/SiC 半球向总发射率先降低后上升，涂层厚度增加到 140 μm 以上，可明显提高 C/SiC 复合材料的热辐射性能。

（3）高温氧化处理后，C/SiC 复合材料表面生成了 SiO_2 氧化膜，且材料的总发射率有一定提高。

参考文献：

[1] 张立同，成来飞，徐永东. 新型碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展 [J]. 航空制造技术，2003(1)：24-33.
Zhang Litong，Cheng Laifei，Xu Yongdong. Progress in research work of new CMC-SiC [J]. Aeronautical Manufacturing Technology，2003(1)：24-33.

[2] Curry D M，Kowal J，Sawyer J W. Application of carbon-carbon and silicon carbide composites to reusable launch vehicles [C] // AIAA Space Transportation Symposium. Huntsville，Alabama：AIAA，2002：1-29.

[3] Aiichiro T，Hiroyuki Y，Kazuyuki M. Advanced thermal protection systems for reusable launch vehicles，AIAA-2001-1909 [R]. 10th International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference. Kyoto，Japan：AIAA，2001.

[4] 吴国庭. 哥伦比亚号防热系统概貌 [J]. 国际太空，2003(6)：26-29.

[5] 余其铮. 辐射换热原理 [M]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，2000：48-60.

[6] Neuer G. Spectral and total emissivity measurements of highly emitting materials [J]. International Journal of Thermophysics，1995，16(1)：257-265.

[7] Neuer G. High temperature behaviour of the spectral and total emissivity of CMC materials [J]. High Temperatures-High Pressures，1995/1996，27/28(2)：183-189.

[8] Neuer G，Jaroma-Weiland G. Spectral and total emissivity of high-temperature materials [J]. International Journal of Thermophysics，1998，19(3)：917-929.

[9] 尹洪峰. LPCVI-C/SiC 复合材料结构与性能的研究 [D]. 西安：西北工业大学，2000：19-21.

[10] 张 青，成来飞，张立同，徐永东. 高温处理对 3D C/SiC 复合材料热膨胀性能的影响 [J]. 复合材料学报，2004，21(4)：124-128.
Zhang Qing，Cheng Laifei，Zhang Litong，Xu Yongdong. Effects of heat treatment on thermal expansion of 3D C/SiC composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2004，21(4)：124-128.

[11] 栾新刚，成来飞，张立同，魏 玺. SiC-C/SiC 复合材料的高温低周应力腐蚀机理与寿命预测 [J]. 复合材料学报，2004，21(3)：44-48.
Luan Xingang，Cheng Laifei，Zhang Litong，Wei Xi. Corrosion kinetic and life prediction equation of SiC-C/SiC composite under low frequency cycle stress at high temperature [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2004，21(3)：44-48.

[12] 中华人民共和国国家军用标准 GJB2502—95 方法 310. 卫星热控涂层稳态量热计半球发射率测试法 [S]. 北京：国防科工委军标出版发行部，1995：30-35.

[13] 陈诗伟，章卫祖. 材料法向光谱发射率测量方法研究 [J]. 红外研究，1987，6(6)：436-461.
Chen Shiwei，Zhang Weizu. Measuring method for normal spectral emittance of materials [J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves，1987，6(6)：436-461.

[14] 夏德宏，吴永红. 超细化辐射涂料的节能机理 [J]. 北京科技大学学报，2004，26(3)：311-314.
Xia Dehong，Wu Yonghong. Energy saving mechanism of ultra-attenuated radiation coating [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing，2004，26(3)：311-314.

[15] 高　文，冯志海，黎　义，姚承照. 涂层改性碳纤维复合材料的微波性能研究 [J]. 宇航材料工艺，2000(5)：53-57.
Gao Wen，Feng Zhihai，Li Yi，Yao Chengzhao. Microwave absorption of composite with coating modified carbon fiber [J]. Aerospace Materials and Technology，2000(5)：53-57.

[16] Palik. Handbook of optical constants of solids [M]. London：Academic Press，1985：300-320.

[17] 徐文兰，罗宁胜，张　珉，沈学础. 非均匀涂层的热辐射 [J]. 红外研究，1990，9(5)：384-388.
Xu Wenlan，Luo Ningsheng，Zhang Min，Shen Xuechu. Thermal radiation of inhomogeneous coating [J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves，1990，9(5)：384-388.