

# 炭/炭复合材料表面 SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合涂层的抗氧化性能与红外发射特性研究

周 伟<sup>1,2</sup>, 肖 鹏<sup>2</sup>, 李 杨<sup>2</sup>, 罗 威<sup>2</sup>

(1. 湖南工业大学, 湖南 株洲, 412008)

(2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

**摘 要:** 为提高炭/炭(C/C)复合材料的高温抗氧化性能并降低其红外发射率, 采用包埋-刷涂法在其表面制备了 SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合涂层。借助 XRD、SEM 等表征分析了涂层的成分与微观结构, 并研究了 SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合涂层包覆 C/C 复合材料在 1500 °C 动态空气条件下的抗氧化性能, 以及在 90 和 500 °C 下的红外发射率。结果表明: 由疏松结构 SiC 内涂层和镶嵌结构 ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 外涂层组成的 SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合涂层具有优异的抗氧化性能, 在 1500 °C 流动空气(0.6 L/min)等温氧化条件下氧化 50 h 后试样的氧化失重率仅为 0.03%。在 C/C 复合材料表面制备 SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合涂层后其红外发射率明显降低, 并随温度升高而越低。复合涂层包覆试样在 90 °C 时 3~5 μm 和 8~14 μm 波段的平均红外发射率分别为 0.55 和 0.66; 在 500 °C 时 3~5 μm 和 8~14 μm 波段的平均红外发射率分别为 0.48 和 0.62。SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合涂层包覆 C/C 复合材料可作为优良的低红外发射率高温热结构材料应用于航空航天领域。

**关键词:** C/C 复合材料; SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合涂层; 抗氧化性能; 红外发射率

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)11-3479-06

近些年来, 随着探测技术和装置的迅猛发展, 红外探测技术已成为主要的探测手段之一。高速飞行器与大气间剧烈摩擦产生的气动加热使其部件的局部温度可高达 1000 °C 以上, 这使得飞行器的红外特征十分显著, 其生存率大大降低。为提高高速飞行器的生存能力, 采用低红外发射率的耐高温材料来制备飞行器的高温热结构部件是一种行之有效的途径<sup>[1,2]</sup>。

炭/炭复合材料(C/C)具有低密度、高强度、高比模量、以及良好的抗热震和耐腐蚀性能, 广泛应用于航空航天领域, 是制备高速飞行器高温热结构部件的理想材料<sup>[3,4]</sup>。随着 C/C 复合材料作为高温热结构材料应用的逐步扩大, 对其具有低红外发射率和良好抗氧化性能的需求越来越迫切。然而 C/C 复合材料具有相对较高的红外发射率(0.8)<sup>[5]</sup>, 极易被红外探测器识别。同时, C/C 复合材料在温度超过 400 °C 时便开始氧化, 极大地限制了其在有氧环境下的应用<sup>[6]</sup>。

目前在 C/C 复合材料表面制备具有低红外发射率和抗高温氧化的涂层是解决上述问题最有效的途径之一。SiC 具有优异的抗热震和抗氧化性能, 与 C/C 复合材料具有良好的物理化学相容性, 常用于制备 C/C

复合材料的内涂层<sup>[7-9]</sup>, 同时 SiC 的红外发射率低于 C/C 复合材料的<sup>[10]</sup>。但在高温下 SiC 涂层与 C/C 复合材料存在热膨胀系数差异, 涂层容易开裂, 单一的 SiC 涂层无法为 C/C 复合材料提供长久有效的保护, 因此目前大量研究工作集中在硅基复合涂层上<sup>[11-13]</sup>。ZrSiO<sub>4</sub> 具有良好的化学稳定性和抗热震性, 与 SiC 具有良好的物理化学相容性<sup>[14]</sup>, 并且具有低的热膨胀系数(从室温至 1400 °C 为  $4.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )和红外发射率<sup>[15,16]</sup>, 是一种优异的可用于 C/C 复合材料的抗氧化、低红外发射率涂层材料。目前, ZrSiO<sub>4</sub> 涂层已主要采用等离子喷涂法和水热电泳沉积法成功制备于 C/C 复合材料表面, 并表现出了优异的抗氧化性能<sup>[17,18]</sup>。但目前研究工作主要集中在涂层在静态空气条件下的抗氧化性能, 而动态空气条件更接近实际应用工况, 针对 ZrSiO<sub>4</sub> 涂层在动态空气条件下的抗氧化性能以及其红外发射特性的研究鲜有报道。

为此, 本研究先采用包埋法在 C/C 复合材料表面制备 SiC 涂层, 再采用工艺更为简单、成本更低廉的刷涂法在 SiC 涂层表面制备 ZrSiO<sub>4</sub> 外涂层, 最后通过烧结工艺制得 SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合涂层。对 SiC/

收稿日期: 2016-11-08

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(“973”计划)资助项目(2011CB605804)

作者简介: 周 伟, 男, 1986 年生, 博士, 湖南工业大学冶金工程学院, 湖南 株洲 412008, E-mail: chowvy@163.com

ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合涂层的微观结构、高温（1500 °C）动态空气条件下的抗氧化性能及抗氧化机理、以及红外发射率（90 和 500 °C）进行了研究，以期 C/C 复合材料作为低红外发射率的高温热结构材料应用于高速飞行器等高温热端部件奠定基础。

## 1 实验

所用 C/C 复合材料为针刺整体毡通过化学气相沉积热解炭基体制得，密度为 1.70 g/cm<sup>3</sup>，将其切割成尺寸为 20 mm×20 mm×5 mm 的块状试样。依次用 37、23 及 12 μm SiC 砂纸打磨试样，然后用无水乙醇超声清洗干净，置于烘箱内 120 °C 干燥 12 h 后备用。

采用包埋法制备 SiC 内涂层。首先称取混合粉料，分别为 30%~50% Si 粉，20%~40% SiC 粉，10%~20% C 粉和 0%~5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉（质量分数）（粉末粒度 ≤ 74 μm）。将粉料与乙醇混合均匀后，放入球磨机中球磨 12 h，球磨速度为 200 r/min。取出后置于干燥箱中 120 °C 干燥 24 h，用 250 μm 的筛网过筛得到所需的包埋粉料。将 C/C 试样放入石墨罐中，用准备好的包埋粉料将试样完全埋住后放入真空碳管炉中，在氩气气氛下，加热到 1800 °C 后保温 2 h，保温结束后随炉冷却至室温，取出试样，用无水乙醇超声清洗干净后烘干至质量不变。

采用刷涂法制备 ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 外涂层。将 20%~60% SiO<sub>2</sub> 粉、30%~60% ZrO<sub>2</sub> 粉和 5%~10% CaF<sub>2</sub> 粉（质量分数）（粉末粒度 ≤ 74 μm）混合于浓度为 3%（质量分数）的 PVB 胶中，用磁力搅拌器搅拌成均匀的浆料。然后在制备有 SiC 涂层的 C/C 试样上，均匀刷涂该浆料，然后烘干后称重，如此循环多次，直至达到试样所需的质量变化，使外涂层厚度预期达到约 50 μm。最后将试样放入管式氧化炉中在 1500 °C 空气条件下烧结 1 h 制得外涂层。

采用日本 Rigaku Corporation 生产的 D/MAX2550 +18 kW 型高功率旋转阳极靶 X 射线衍射仪（Cu 单色光辐射，λ=0.154 056 nm，硅作为内标）分析涂层的物相组成，其工作参数为：测试电压为 40 kV，电流为 300 mA，步长为 40 s，步宽 0.02。采用 Nava-Nano SEM230 场发射扫描电镜观察与分析涂层的形貌和结构，并用扫描电镜自带的能谱仪对涂层组成进行分析。

在流动空气条件下（0.6 L/min），于温度 1500 °C 下，在硅钼棒管式氧化炉中对涂层试样进行连续恒温氧化实验。首先，将试样充分烘干后称重；然后将氧化炉升温至所需的温度，并保持炉温稳定；将试样置于刚玉舟中，快速推入管式氧化炉；每隔一段时间将试样取出并置于空气中冷却后，在分析天平上称量试

样质量并记录。

根据式(1)计算试样的氧化失重率（Δw）：

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

式中：m<sub>0</sub> 与 m<sub>i</sub> 分别为样品氧化前与氧化后的质量。Δw<0 表示氧化试验后样品的质量减少。

采用 InSb/MCT 探测器（在航天 207 所）测试涂层包覆 C/C 试样的表面红外发射率。根据发射率定义，保证样品同参比黑体温度相同条件下，分别测试样品表面和标准参比黑体的辐射出射度，二者比值即为样品表面发射率。测试中综合考虑环境杂散辐射的消除，进行环境辐射的扣除。测试环境为温度 T=20.5 °C，相对湿度 RH=30%。对试样进行 90 和 500 °C 下的红外发射率测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观结构

图 1 为 C/C 复合材料表面 SiC 内涂层和 ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 外涂层的 XRD 图谱。由图 1a 可见，SiC 内涂层主要由 β-SiC 和 α-SiC 2 种物相组成，α-SiC 是 β-SiC 在高温下发生物相转变所致。由图 1b 可知，外涂层由 ZrSiO<sub>4</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 2 相组成，ZrSiO<sub>4</sub> 由 ZrO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 高温反应生成，SiO<sub>2</sub> 为原料中未反应完全而残留。

图 2 为 C/C 复合材料表面 SiC 涂层与 SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合涂层的 SEM 形貌。从图 2a 可见，SiC 涂层表面粗糙，主要由细小 SiC 晶粒堆积而成疏松结构，晶粒之间存在着孔隙，这有利于提高后续涂层与 SiC 内涂层的结合强度。从图 2b 可知，SiC 涂层厚度约为 100 μm，表层的 SiC 涂层相比于里层的 SiC 涂层结构更为疏松，涂层内分布着不均匀的孔洞，该结构有利

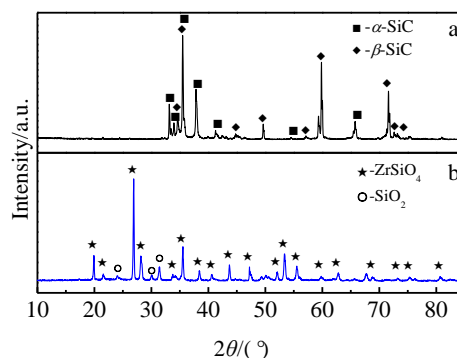


图 1 C/C 复合材料表面 SiC 内涂层和 ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 外涂层的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of SiC coating (a) and ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> coating (b) on C/C composites

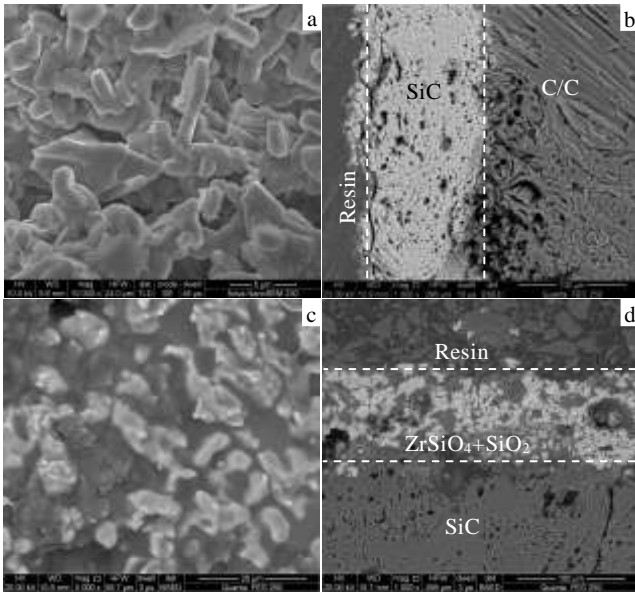


图 2 SiC 涂层与 SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合涂层的 SEM 形貌  
Fig.2 SEM micrographs of the SiC (a, b) and SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> (c, d) coatings: (a, c) surface; (b, d) cross-section

于缓解涂层在高温下的热膨胀以及与基体由于热膨胀系数不匹配而形成的热应力<sup>[19]</sup>。由图 2c 可知, ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 外涂层表面较为致密除了存在少量孔隙, 这可能是涂层在烧结过程中气体逸出的通道。涂层表面粗糙不平, 由颗粒状物质和连续玻璃相组成。由图 2d 可知, ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 外涂层厚度约为 50 μm, 与 SiC 内涂层结合良好, 无明显的剥离现象; 整个外涂层形成一个以 ZrSiO<sub>4</sub> 颗粒填充于连续玻璃相 SiO<sub>2</sub> 中的镶嵌结构, ZrSiO<sub>4</sub> 颗粒对 SiO<sub>2</sub> 玻璃相起到一定钉扎作用。这种结构能有效缓解因 ZrSiO<sub>4</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 热膨胀系数差异而造成的热应力, 并弥合涂层裂纹和缺陷, 从而可有效阻止氧向涂层内部扩散<sup>[20]</sup>。

## 2.2 抗氧化性能

图 3 为 SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合涂层包覆 C/C 试样在 1500 °C 流动空气(0.6 L/min)条件下的等温氧化曲线。从图 3 可以看出, SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合涂层包覆 C/C 试样在 1500 °C 流动空气条件下氧化 50 h 后, 试样的氧化失重率仅为 0.03%。根据氧在涂层中的扩散速度, 可将其等温氧化曲线分为 a、b 和 c 3 个阶段: a 为氧化增重阶段, b 为氧化失重阶段, c 为氧化稳定阶段。在 a 阶段, 由于 ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 外涂层并不完全致密, 存在孔隙和微裂纹, 空气中的氧可通过这些缺陷快速向涂层内部扩散。透过外涂层的氧一方面扩散到达 SiC 内涂层的表面, 将 SiC 涂层氧化成 SiO<sub>2</sub>, 此过程为氧化增重过程。氧化生成的 SiO<sub>2</sub> 将进一步填充涂层中的

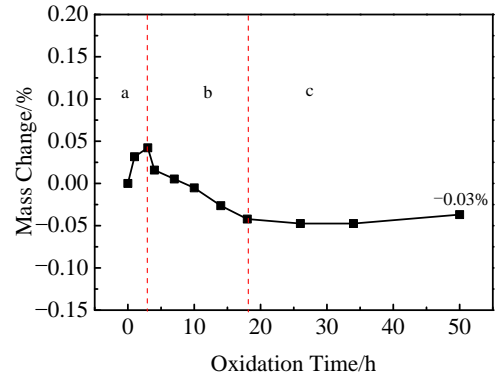


图 3 SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 涂层包覆 C/C 试样在 1500 °C 流动空气条件下的恒温氧化曲线

Fig.3 Isothermal oxidation curves of the SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> multilayer coated C/C in dynamic air at 1500 °C

缺陷, 降低氧的扩散速度。与此同时氧气还可通过 SiC 涂层的裂纹和孔隙等缺陷扩散到 SiC 涂层与基体的界面, 氧化 C/C 基体生成 CO 和 CO<sub>2</sub> 气体, 此氧化过程表现为失重。此外, 外涂层中的 SiO<sub>2</sub> 在高温下将缓慢挥发, 亦表现为失重过程。但由于在 1500 °C 高温下 SiC 的氧化速度较快, 且氧化所形成的 SiO<sub>2</sub> 粘度较小, 流动性较大, 能够较快封填内涂层中存在的裂纹和孔隙, 阻止氧与 C/C 基体接触。因此, 此阶段 SiC 的快速氧化增重过程占主导地位, 试样表现为氧化微增重。在 b 阶段, 由于外涂层缺陷逐渐被熔融 SiO<sub>2</sub> 填充, SiC 内涂层氧化增重减缓, 此时基体炭的氧化失重和 SiO<sub>2</sub> 的挥发失重占主导地位, 因此在这阶段试样表现为氧化失重。在 c 阶段, 随着氧化时间的延长, 涂层中的裂纹和孔隙等缺陷因为 SiO<sub>2</sub> 的流动填充而变的越来越少, 且累积生成的 SiO<sub>2</sub> 的量越来越多, 能够封填涂层中更多的孔隙和裂纹, 使得涂层体系变得越来越致密, 氧气扩散到基体与界面的通道变少甚至基本消失。基体炭的氧化速度随着氧化时间的延长而逐渐降低。此时 SiC 的氧化增重与炭材料的氧化失重以及 SiO<sub>2</sub> 的挥发失重基本处于动态平衡过程。由以上可知, SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合涂层包覆 C/C 试样在 1500 °C 流动空气(0.6 L/min)等温氧化条件下表现出了优良的抗氧化性能。

图 4 为 SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 涂层包覆 C/C 试样在 1500 °C 流动空气中氧化 50 h 后的 SEM 形貌和 XRD 图谱。由图 4a 可知, 涂层在经历 1500 °C 氧化 50 h 后表面变得致密且光滑平整, 颗粒状 ZrSiO<sub>4</sub> 基本被玻璃态 SiO<sub>2</sub> 包覆, 这主要是因为 SiO<sub>2</sub> 在 1500 °C 条件下粘度较小、流动性好, 能快速封填孔隙、裂纹并包覆涂层表面。由图 4b 可知, ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 外涂层一直保持致

密 的 镶

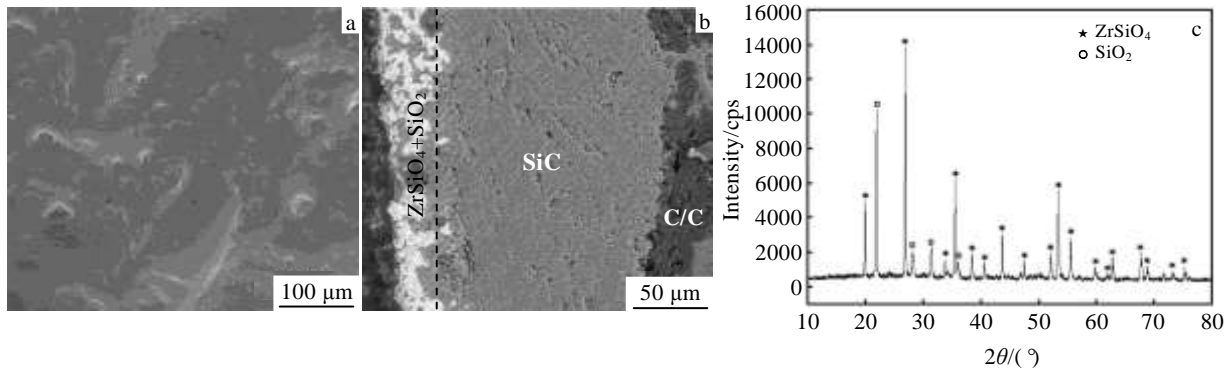


图 4 SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 涂层包覆 C/C 试样在 1500 °C 流动空气中氧化 50 h 后的 SEM 形貌和 XRD 图谱

Fig.4 Surface (a), cross-section (b) SEM micrographs and XRD pattern (c) of the SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> coated C/C samples after oxidation in dynamic air at 1500 °C for 50 h

嵌结构，涂层中的孔隙被填充减少，并始终与内涂层结合紧密；而 SiC 内涂层中的孔隙也被封填显著减少，以及细小 SiC 晶粒高温下烧结长大致密化<sup>[21]</sup>，涂层结构变得致密，这使得氧扩散通道显著减少，氧很难渗入涂层内部，从而使涂层表现出优异的抗氧化性能。由图 4c 可知，长时间氧化过程中外涂层一直保持成分稳定由 ZrSiO<sub>4</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 相组成。从而涂层表现出优良的抗氧化性能，可在 1500 °C 流动空气中长久有效地保护 C/C 基体。

### 2.3 红外发射特性

目前红外探测波段主要集中在 3~5 μm 和 8~14 μm 这 2 个波段，目标具有更低的红外发射率代表其生存率更高<sup>[22]</sup>。

图 5 为涂层制备前后 C/C 试样在 90 和 500 °C 下 3~5 μm 和 8~14 μm 波段的法向平均红外发射率。由图 5a 可知，在温度 90 °C 下 3~5 μm 波段，在 C/C 基体上制备 SiC 涂层后其平均红外发射率从 0.6 增加到 0.62。这主要是因为 β-SiC 为类半导体，其能隙宽（约 2.4 eV）及饱和电子漂移速度高，本征吸收带处于紫外或者远紫外线区，对 3~5 μm 的红外波是透明材料<sup>[10]</sup>；并由图 2a 可知，SiC 涂层表面粗糙、存在着大量的孔隙，由尺寸为几微米至十几微米的 SiC 颗粒堆积而成。当入射的红外波波长小于凸起 SiC 颗粒尺寸时，将会发生漫反射，反射率将会减小，同时红外波不能透过 C/C 复合材料。因此，根据能量守恒定律<sup>[23]</sup>： $\alpha + \beta + \gamma = 1$ （其中  $\alpha$  表示吸收率（等于发射率）， $\beta$  表示反射率， $\gamma$  表示透射率），当  $\gamma = 0$  时，红外波反射率的减小将会使发射率增加。在 SiC 涂层表面进一步制备 ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 外涂层后，试样的发射率从 0.62 降到 0.55。这主要是因为 ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 外涂层在 1500 °C 空气中烧结形

成，SiO<sub>2</sub> 将涂层表面的缺陷和裂纹填充，变得较为光

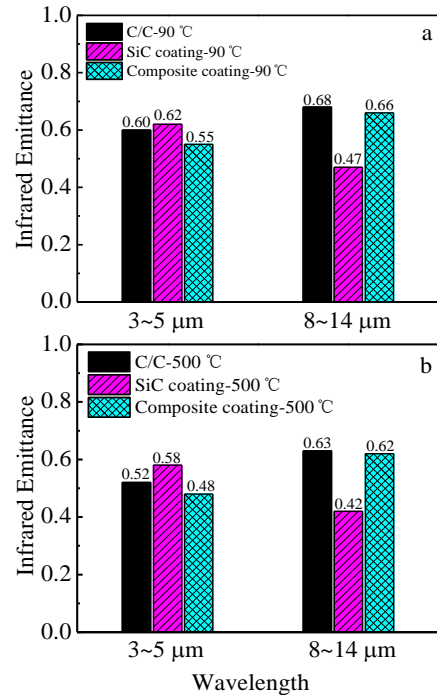


图 5 3~5 μm 和 8~14 μm 红外波段内 SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 涂层包覆 C/C 试样在 90 和 500 °C 下的红外发射率

Fig.5 Infrared emissivity of the SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> coating coated C/C samples in 3~5 μm and 8~14 μm infrared wavelengths at 90 °C (a) and 500 °C (b)

滑平整（如图 2c 所示），当红外波入射到试样表面时，将会发生镜面反射，使反射率增加。而 ZrSiO<sub>4</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 在 3~5 μm 波段均为红外透明材料，从而涂层试样的吸收率（发射率）降低。在 8~14 μm 波段，在 C/C 试样表面制备 SiC 涂层后其平均红外发射率从 0.68 下降

到 0.47。这主要是因为随着入射红外波波长的增加, SiC 涂层的表面将会发生镜面反射, 导致反射率增加; 同时由于 SiC 在 12.5 μm 波段的晶格振动频率与红外波的不一致<sup>[24]</sup>, 将出现强反射, 两者的综合作用使得试样的红外发射率显著降低。当在 SiC 涂层表面制备 ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 外涂层后, 在 8~14 μm 波段其平均红外发射率与 SiC 涂层相比从 0.47 升高到 0.66, 但与 C/C 基体相比从 0.68 下降到 0.66。这主要是因为 SiO<sub>2</sub> 是透红外材料, 而 ZrSiO<sub>4</sub> 在波长 11.15 μm 处由于晶格的振动将会产生吸收峰<sup>[10]</sup>, 两者综合作用导致其发射率相比于 C/C 基体降低而相比于 SiC 涂层试样升高。

由图 5b 可知, 在 500 °C 下 3~5 μm 波段, 在 C/C 试样表面制备 SiC 涂层后其红外发射率由 0.52 上升到 0.58, 这是由于 SiC 在 3~5 μm 波段是红外透明的, 从而与 90 °C 条件下 3~5 μm 波段变化规律一致。当在 SiC 表面制备 ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 外涂层后, 试样的红外发射率从 0.58 下降到 0.48, 这主要是因为制备外涂层后表面变得光滑, 增加了对红外波的反射, 发射率将会降低。而在 8~14 μm 波段, 在 C/C 试样表面制备 SiC 涂层后其红外发射率从 0.63 降低到 0.42, 这主要是由 SiC 表面的镜面反射和在 12.5 μm 波长处强反射共同作用导致。当制备 ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 外涂层后, 由于 ZrSiO<sub>4</sub> 在 11.15 μm 波长处出现强吸收峰导致红外发射率从 0.42 上升到 0.62。此外, 对比图 5a 与 5b 可知, C/C 复合材料、SiC 涂层包覆 C/C 试样以及 SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合涂层包覆 C/C 试样其在 500 °C 的红外发射率均高于 90 °C 的, 这主要是因为非金属材料的红外发射率一般随温度的升高而减小<sup>[10,25]</sup>。并由能量守恒定律以及斯蒂凡-玻尔兹曼公式可得材料的红外发射率与温度存在以下关系, 如公式(2)所示<sup>[26]</sup>:

$$\varepsilon_i = \frac{(4T^3 + 2\alpha T^4)\varepsilon}{T_i^3 + T_i^2 T + T_i T^2 + T^3 + 2\alpha T^4} \quad (2)$$

利用公式(2)可由某一温度  $T$  下的红外发射率  $\varepsilon$  和试样的线膨胀系数  $\alpha$  计算得出另一温度  $T_i$  下的红外发射率  $\varepsilon_i$ 。当  $T_i > T$ ,  $\alpha > 0$ , 且  $\alpha$  的数量级较小仅为  $10^{-4}$ , 可得出  $\varepsilon_i < \varepsilon$ 。从而温度越高, 试样的红外发射率越小。

由以上可知, 在 C/C 复合材料表面制备 SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合涂层后其红外发射率可明显降低, 并随温度的升高而越低。

### 3 结 论

1) 采用包埋法与刷涂法相结合在 C/C 复合材料表面制备了 SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合涂层, SiC 内涂层由细小 SiC 晶粒堆积而成疏松结构, 其厚度约为 100 μm; ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 外涂层为以 ZrSiO<sub>4</sub> 颗粒填充于连续玻璃

相 SiO<sub>2</sub> 中的镶嵌结构, 其厚度约为 50 μm, 与 SiC 内涂层结合良好。

2) SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合涂层包覆 C/C 试样在 1500 °C 流动空气 (0.6 L/min) 等温氧化条件下氧化 50 h 后的氧化失重率仅为 0.03%, 表现出了优异的抗氧化性能, 可为 C/C 复合材料提供了长久有效的抗氧化保护。

3) 在 C/C 复合材料表面制备 SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 涂层后, 能够明显降低 C/C 复合材料的红外发射率, 并随温度升高, 红外发射率越低。涂层包覆试样在 90 °C 时 3~5 μm 和 8~14 μm 波段的平均红外发射率分别为 0.55 和 0.66; 在 500 °C 时 3~5 μm 和 8~14 μm 波段的平均红外发射率分别为 0.48 和 0.62。

### 参考文献 References

- [1] Mahulikar S P, Sonawane H R, Rao G A. *Progress in Aerospace Sciences*[J], 2007, 43(7): 218
- [2] Mahulikar S P, Rao A G, Kolhe P S. *Journal of Aircraft*[J], 2008, 43(1): 226
- [3] Li K Z, Shen X T, Li H J *et al.* *Carbon*[J], 2011, 49(4): 1208
- [4] Peng L N, He G Q, Li J *et al.* *Carbon*[J], 2012, 50(4): 1554
- [5] Zhu Bo(朱 波), Cao Weiwei(曹伟伟), Jing Min(井 敏) *et al.* *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析)[J], 2009, 29(11): 2909
- [6] Li H, Yao D, Fu Q *et al.* *Carbon*[J], 2013, 52(2): 418
- [7] Tao F, Li H J, Fu Q G *et al.* *Carbon*[J], 2012, 50(6): 2171
- [8] Xia K D, Lu C X, Yang Y. *New Carbon Materials*[J], 2013, 28(3): 208
- [9] Shi Xiaohong(史小红), Zeng Xierong(曾燮榕), Li Hejun(李贺军) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(3): 0403
- [10] Yu Huaizhi(余怀之). *Infrared Optical Material*(红外光学材料)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2007
- [11] Huang J F, Li H J, Zeng X R *et al.* *Carbon*[J], 2004, 42(11): 2356
- [12] Qiang X, Li H, Zhang Y *et al.* *Corrosion Science*[J], 2011, 53(1): 523
- [13] Huang Min(黄 敏), Li Kezhi(李克智), Li Hejun(李贺军) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S1): 544
- [14] Liu J, Cao L Y, Huang J F *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2011, 53(14): 3270
- [15] Zhang Y, Li Hejun, Fu Qiangang *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2008, 24(6): 941
- [16] Kaiser A, Lobert M, Telle R. *Journal of the European*

- Ceramic Society*[J], 2008, 28(11): 2199
- [17] Sun C, Li H J, Fu Q G *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2013, 22(4): 525
- [18] Liu J, Huang J F, Cao L Y *et al. Key Engineering Materials* [J], 2012, 512-515: 1070
- [19] Zhu Q, Qiu X, Ma C. *Carbon*[J], 1999, 37(9): 1475
- [20] Zeng Y, Xiong X, Guo S *et al. Corrosion Science*[J], 2013, 68
- [21] Li Yang(李 杨). *Thesis for Master(硕士学位论文)*[D]. Changsha: Central South University, 2013
- [22] Fu L S, Jiang J T, Zhen L *et al. Materials Science & Engineering B*[J], 2013, 178(4): 225
- [23] Neuer G, Jaroma-Weiland G. *International Journal of Thermophysics*[J], 1998, 19(3): 917
- [24] Thomas A M E. *Infrared Physics & Technology*[J], 1998, 4: 223
- [25] Ren Wei(任 卫). *Infrared Ceramic(红外陶瓷)*[M]. Wuhan: Wuhan Industry University Press, 1999
- [26] Alfano D, Scatteia L, Cantoni S *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2009, 29(10): 2045

## Anti-oxidation and Infrared Emissivity Property of SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> Composite Coatings on Carbon/Carbon Composites

Zhou Wei<sup>1,2</sup>, Xiao Peng<sup>2</sup>, Li Yang<sup>2</sup>, Luo Wei<sup>2</sup>

(1. Hunan University of Technology, Zhuzhou 412008, China)

(2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> composite coatings were prepared on carbon/carbon (C/C) composites by combining pack cementation and slurry painting method to improve the oxidation resistance and decrease the infrared emissivity. The phase compositions and microstructures of the as-prepared coatings were characterized by XRD and SEM. The oxidation resistance of the SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> coatings was evaluated in dynamic air (air flow rate 0.6 L/min) at 1500 °C. The infrared emissivity of the SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> coatings coated C/C samples were also investigated at 90 and 500 °C. The results show that the composite coatings which are composed of SiC inner coating with loose structure and ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> outer coating with mosaic structure exhibit excellent oxidation resistance and can protect C/C matrix from oxidation for long time. The mass loss rate of the SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> coatings coated samples is only 0.03% in dynamic air at 1500 °C after 55 h oxidation. The infrared emissivity of C/C composites can be decreased by coated SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> composite coatings, and the infrared emissivity descends with the temperature increasing. The average infrared emissivity of the coated C/C samples in 3~5 μm and 8~14 μm at 90 °C are 0.55 and 0.66, respectively. And the average infrared emissivity in 3~5 μm and 8~14 μm at 500 °C are 0.48 and 0.62, respectively. From the anti-oxidation and infrared emissivity property point of view, the C/C composites coated SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> coatings may be one of the most promising candidates as high-temperature structural materials applied in the field of aeronautics and astronautics.

**Key words:** C/C composites; SiC/ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> coating; oxidation resistance; infrared emissivity

---

Corresponding author: Xiao Peng, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88830131, E-mail: xiaopengcsu@mail.csu.edu.cn