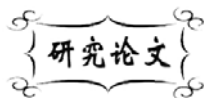


中图分类号: TB35
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2016) 02-0131-07
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.02.002



陶瓷隔热瓦耐高温高辐射率涂层的制备及表征

李 伶, 张文苑, 隋学叶, 杨 杰, 王开宇, 周长灵
山东工业陶瓷研究设计院有限公司, 山东 淄博 255000

摘 要: 在短切莫来石纤维隔热瓦表面采用浆料喷涂法制备了短切莫来石纤维增韧 $\text{MoSi}_2\text{-SiC-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{MoSi}_2\text{-SiC-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiB}_6$ 梯度涂层, 并利用 XRD、XPS、SEM 和 EDS 对涂层的组成、结构及形貌进行了分析, 探讨了涂层的形成机理。分析表明涂层主要由 MoSi_2 、硼硅玻璃及少量的 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 组成。涂层表面及截面的 SEM 照片表明涂层表层致密, 靠近基体部分疏松多孔, 部分涂层深入多孔的基体, 提高了涂层与基体的结合力。

关键词: 短切莫来石纤维; 陶瓷纤维隔热瓦; 浆料法

陶瓷隔热瓦是高超声速飞行器大面积及特殊部位防热结构设计过程中的重要材料^[1]。陶瓷纤维刚性隔热瓦与传统的金属热防护系统相比, 其突出的优点是密度低, 而且使用温度更高。热防护系统的防热材料的密度越低, 热防护系统提供的热防护效率就越高^[2]。此外, 对于飞行器的热防护系统而言, 其材料的密度越低, 防热系统的质量越小, 飞行器可以具有更好的机动性或者更大的有效载荷。陶瓷纤维刚性隔热瓦与柔性热防护结构相比, 前者可以承受更高的热流密度^[3]。

制备陶瓷纤维刚性隔热瓦的一般流程是: 将陶瓷纤维加工成短切纤维, 与烧结助剂、分散剂等按一定比例混合搅拌获得纤维浆料, 然后通过抽滤或压滤的方式成型, 然后低温干燥、高温烧结^[4-6]。

目前, 陶瓷纤维隔热瓦的发展大致经历了三个时代^[6]。第一代陶瓷纤维刚性隔热瓦 (全石英纤维型) 是美国航天飞机轨道飞行器最早使用的陶瓷纤维刚性隔热瓦, 主要包括高温可重复使用表面隔热瓦 (High-Temperature Reusable Surface Insulation, HRSI) 和低温可重复使用表面隔热瓦 (Low-Temperature Reusable Surface Insulation, LRSI)^[7]。以美国 Ames 研究中心研制的 FRCI (Fibrous Refractory Composite Insulation) 为代表的第二代陶瓷纤维刚性隔热瓦, 具有强度高、密度小、能经受多次热冲击等优点, 成分为石英纤维和硼酸硅铝纤维^[8]。同样源于 Ames 的 AETB (Alumina Enhanced Thermal Barrier) 是第三代陶瓷纤维刚性隔热瓦的典型代表^[9], 其由石英纤维、氧化铝纤维和硼硅酸铝纤维组成。但 AETB 的抗析晶性能不如 FRCI, 限制了其在高温下的长期使用^[10]。

收稿日期: 2016-01-13

收到修改稿日期: 2016-02-02

第一作者: 李 伶 (1980 -), 女, 内蒙古人, 高级工程师。E-mail: sinomailing@126.com。

通讯作者: 张文苑 (1990 -), 女, 安徽安庆人, 助理工程师。E-mail: zbzhangwenyuan@163.com。

为降低 AETB 的析晶能力, 提高热防护系统的隔热效率, 根据辐射隔热原理, 可采用在其表面制备一层耐高温 (1500°C)、高辐射率的涂层^[10]。当隔热瓦在高温环境下受热时, 涂层能将热量以辐射的形式散发到周围环境中^[11]。如果设计合理, 大部分气动热会被耗散, 有效降低了传入隔热瓦内部的热量, 从而达到理想的隔热效果。目前, 针对高辐射率涂层的研究较多, 周建初等人^[12]、徐庆等人^[13]分别制备了过渡金属氧化物系列的涂层, 其发射率高达 0.9 以上, 但是这些涂层的使用温度一般限制在 500°C 以下。美国专利 US4093771^[14]公开了一种在石英刚性隔热瓦表面制备的反应固化涂层 (Reaction Cured Glass, RCG), 该涂层较为致密, 但是其抗热震性能较差。另一项美国专利 US5296288^[15]则公开了一种利用 SiO₂ 粉、硅溶胶、水和辐射剂制备的多孔涂层, 能够有效地降低表面温度, 但是由于是多孔结构而容易吸潮。美国最新研制的 X-37B 轨道实验飞行器的大面积及特殊部位隔热结构采用带涂层的 AETB 陶瓷隔热瓦, 使用温度超过 1315°C^[11]。

MoSi₂ 具有较高的熔点 (2303 K)^[16,17], 但在高温下会分解生成一层玻璃态的 SiO₂, 这层玻璃态 SiO₂ 具有较低的热膨胀系数, 因此 MoSi₂ 被视为高温涂层的理想材料之一。硼硅酸玻璃具有较低的热膨胀系数^[18], 在高温下形成具有流动性的液态, 能够弥合涂层中的裂纹, 因而硼硅酸玻璃也被用于中低温涂层技术。武勇斌等人^[19]在石英纤维陶瓷刚性隔热瓦表面制备了 SiO₂-B₂O₃-MoSi₂-SiB₄ 涂层, 涂层的厚度约为 200 μm, 表面发射率在 800°C 时高达 0.92。但由于涂层与基体之间存在热膨胀不匹配等问题, 容易造成涂层与基体由于存在热应力而导致涂层剥落或脱离。

为使带涂层的复合材料有较好的热冲击性能, 可采用纤维、晶须等对涂层进行增韧, 提高涂层的使用寿命^[16]。因此, 本文试图采用短切莫来石纤维增韧 MoSi₂-SiO₂-B₂O₃-SiB₆-SiC 制备耐高温涂层。考虑到 MoSi₂ 的热膨胀系数 (7.6×10^{-6} ^[17]) 大于莫来石纤维陶瓷隔热瓦, 需要制备一层热膨胀系数较小的过渡层; 本研究选用 MoSi₂-SiO₂-B₂O₃-SiC 作为过渡层。本文采用浆料法结合快速烧结制备了双层过渡涂层, 并对涂层结构组分、微观形貌及涂层形成机理进行了研究。

1 实 验

1.1 隔热瓦基体预处理

选用密度为 0.35 g/cm³、尺寸为 10 mm × 10 mm × 10 mm 的莫来石纤维刚性隔热瓦基体, 图 1 为采用抽滤法制备的短切莫来石纤维刚性隔热瓦微观结构照片。从图中看出短切莫来石纤维与纤维之间相互连接, 形成三维网络结构, 其孔隙率达 90% 以上。

对莫来石纤维刚性隔热瓦基体用 600 目 SiC 砂纸打磨抛光, 用无水乙醇超声清洗 30 min 后, 置于烘箱中在 50°C 下烘干备用。

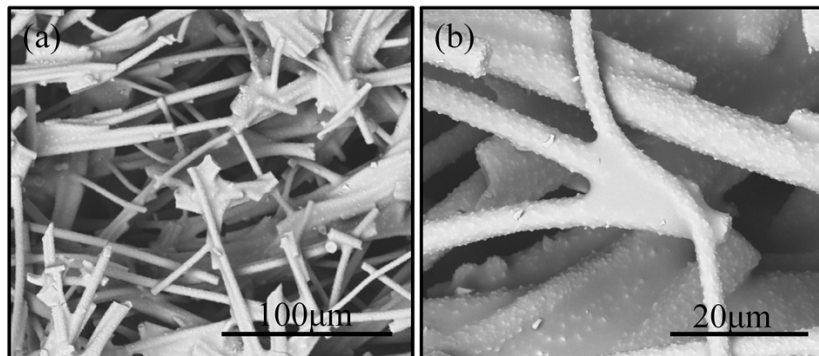


图 1 莫来石纤维陶瓷隔热瓦 SEM 照片

Figure 1 SEM images of the mullite fiber insulation tile examined in the present study

1.2 涂层的制备

制备涂层的原料包括 MoSi_2 、 SiC 、 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 、短切莫来石纤维 ($200\ \mu\text{m}$)、 SiB_6 和无水乙醇。通过改变上述几种原料的组成, 分别制得涂层的内层和外层。

将上述原料粉末混合后用行星磨球磨使颗粒达到微米级 ($< 5\ \mu\text{m}$), 得到固相含量为 45% 的内层和 50% 的外层浆料。采用涂刷法在隔热瓦表面制备内层即过渡层, 置于烘箱中在 40°C 下放置 2 h ~ 3 h 烘干; 而后采用喷涂法在内层表面喷涂外层浆料 3 ~ 4 遍, 最后得到表面平整的涂层。将喷涂后的试样置于烘箱中在 40°C 下放置 12 h 后取出, 迅速放入马弗炉中于 1450°C 烧结 30 min, 冷却至室温便得到与基体结合完好的涂层。

1.3 涂层的表征

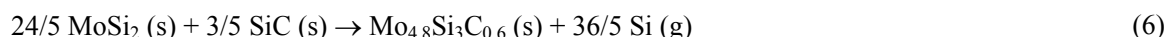
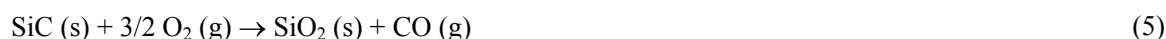
采用日本 Rigaku 公司的 D/Max-3C 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测定涂层的物相组成及结晶度; 采用美国 ULVCA-PHI 公司的 PHI5000 VersaProbe 型 X 射线电子能谱分析仪 (XPS) 对涂层中的元素进行分析; 采用美国 FEI 公司的 Helions Nanolab 600i 扫描电子显微镜 (SEM) 以及能谱 (EDS) 对涂层的表面及截面形貌进行观察。

2 结果及分析

2.1 XRD 分析

图 2 为所制得的涂层的 XRD 图谱。由图 2 可知, 涂层中的主要物相为 MoSi_2 、 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 以及 $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ 。XRD 图谱在 $\theta = 20^\circ$ 附近出现了硅酸盐玻璃特征的非晶包, 说明涂层表面有玻璃相生成。图谱中未出现 SiB_6 的结晶峰的主要原因是本研究所用外层涂层浆料中 SiB_6 的含量不足 5%, 因而 XRD 较难检测到 SiB_6 的存在。

涂层的形成机理是个复杂的物理化学反应过程, 其中涉及的主要反应包括^[19-21]:



根据这些反应可以推断, 涂层中的 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 是由于 MoSi_2 与 SiC 在高温下发生反应所形成的。此外, 根据反应 (1), MoSi_2 作为一种重要的自愈合涂层材料在高温下会发生氧化而分解产生 SiO_2 , 熔融的 SiO_2 则能够弥合涂层表面形成的裂纹及孔洞。武勇斌^[19]等人所研究的涂层中含有 MoSi_2 及 SiB_4 相, 其涂层的表面发射率高达 0.92。在本研究中, 涂层中含有 MoSi_2 相、熔融的 SiO_2 相以及少量的 SiB_6 , 因而可以推断其发射率应高于 0.9; 这是因为熔融 SiO_2 相的发射率在高温 (1200°C) 时一

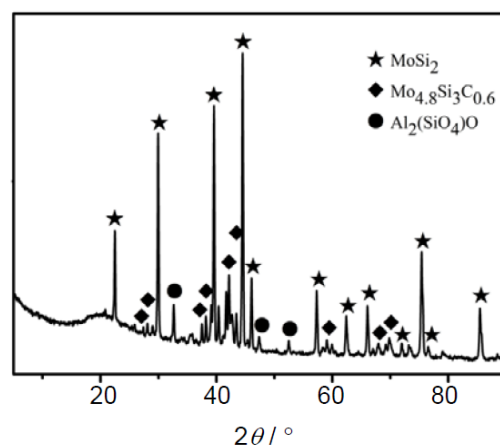


图 2 涂层的 X 射线衍射图谱
Figure 2 XRD pattern of the coatings

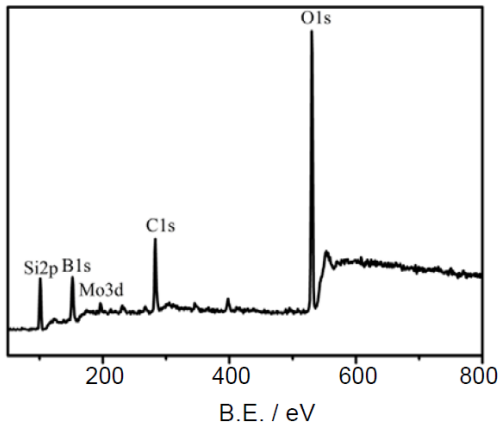


图 3 涂层的 XPS 图谱
Figure 3 XPS patterns of the coatings

般可以达到 0.9 以上^[22]。

2.2 XPS 分析

为进一步分析涂层表面元素的化学状态, 对涂层进行了 XPS 分析。XPS 能测定表层中相对含量在 0.1% 以上的各个元素的种类和相对含量。图 3 是涂层的 XPS 图谱, 可以看出涂层中含有 O、Si、Mo、B 元素。其中, 284 eV 和 532 eV 处为 C1s 和 O1s 的特征峰, 198 eV、150 eV 及 100 eV 处为 Mo3d、B1s 及 Si2p 的特征峰。

XPS 的探测深度约为 10 nm, 而涂层的实际厚度在 150 μm 左右。在涂层制备过程中, 一方面 MoSi₂ 在中温 (700°C ~ 1000°C) 易发生氧化,

形成具有较高蒸汽压的 MoO₃^[23,24], 后者容易挥发; 另一方面, 涂层中含有的硼硅酸玻璃在高温下形成具有一定流动性的液体, 液态的硼硅酸玻璃往往包覆在 MoSi₂ 及 SiC 颗粒表面, 因而 XPS 分析只能检测到微弱的 Mo 峰。

2.3 SEM 观察及 EDS 分析

图 4 为涂层表面的 SEM 照片及 EDS 能谱图, 可以看出涂层表面致密呈玻璃态并存在有大量的纤维, 没有裂纹及孔洞存在。武勇斌^[19]等人制备的双层梯度涂层中表面存在很多圆形的凹陷坑, 其主要原因在于基体表面不平整; 此外, 涂层中玻璃相本身粘度较大, 不能及时流平愈合也是原因之一。本研究制备的涂层表面光滑致密, 没有凹陷坑的存在, 分析其主要原因有两方面: 一是在制备外层涂层时, 内层涂层的存在为外层涂层提供了一个相对较为平整的表面; 另一方面则是涂层中存在粘度

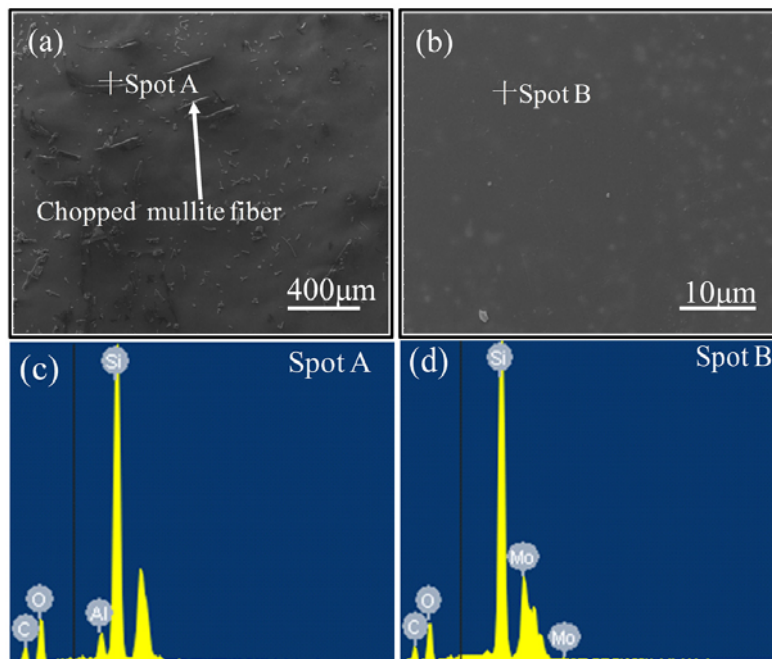


图 4 涂层表面 SEM 照片及 EDS 能谱图
Figure 4 SEM images (a, b) and EDS patterns (c, d) of the surface of the as-prepared coatings

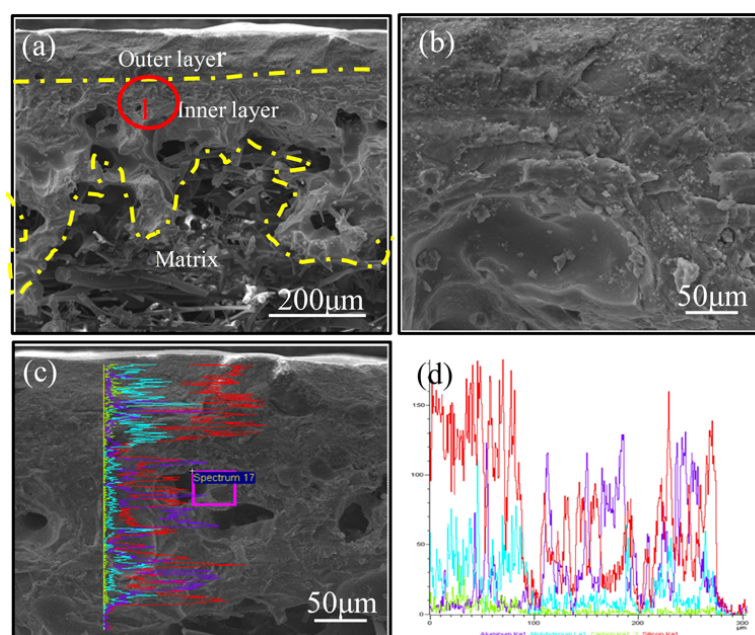


图 5 涂层截面 SEM 照片及 EDS 能谱图

Figure 5 Cross-section microstructural images of the prepared double coatings: (a) a low magnification image showing the layer-layer and layer-matrix interfaces; (b) a high magnification image of the region 1 in (a); and (d) the element line scanning results along the line showing in (c)

较小的硼硅酸玻璃，在烧结过程中，液相具有较好的流动性，能及时填充涂层表面的凹坑。

从图 4 (c) 所示的能谱图中可以看出涂层表面细长状物质中的主要元素为 Al、Si 及 O，说明其为短切莫来石纤维。图 4 (c) 则表明涂层表面其他部分中的主要元素为 Mo、Si 及 O，结合前面的分析不难推断其主要组成是硼硅酸玻璃及 MoSi_2 。由于涂层中含有短切莫来石纤维，形成的玻璃态物质包覆在短切莫来石纤维表面，这显然有利于提高涂层的韧性^[25]。

图 5 为涂层截面的 SEM 照片及 EDS 能谱图。图 5 (a) 表明涂层与基体结合良好，涂层与基体之间的界面并不明显。涂层的厚度约为 $150\ \mu\text{m}$ ，其中内层涂层的厚度约为 $100\ \mu\text{m}$ 。相对于致密的外层涂层而言，内层涂层呈现出为疏松的结构，存在有一些孔洞。从照片中并没有发现有贯穿孔洞的存在，这说明硼硅酸玻璃起到了很好的表面致密化作用。部分内层涂层浸渗到多孔的刚性隔热瓦内约 $50\ \mu\text{m}$ ，这显然有利于提高涂层与基体的结合力以及涂层的抗热冲击性能。内层涂层与外层涂层之间的结合同样良好，没有明显的界面。这与武勇斌等人^[19]制备的涂层结构是相似的。这种梯度结构涂层能够有效地降低由于基体与涂层之间的热失配造成的开裂等现象。

图 5 (b) 为图 5 (a) 中所标出的区域 1 的高倍照片。从图 5 (b) 中没有发现纤维的存在，这是因为纤维含量较少从而较难观察。但从截面的 EDS 能谱图 [图 5 (c) 及 (d)] 中可以看出，涂层截面含有 Si、Mo、C 及 Al 元素，且 Al 元素从内层到外层逐渐递减分布，这与设计涂层的组分相吻合，外层含有短切莫来石纤维。可以推断，由于纤维的存在，纤维起到桥连、拔出等作用^[25]，可以有效地起到分散应力及导致裂纹偏转等作用，提高涂层的抗热冲击性能。

2.4 涂层的形成过程及机理

综合以上的分析和讨论，可以推断涂层的形成过程如下 (图 6)。

初始阶段，干燥之后烧结之前的涂层坯体中各种颗粒以物理堆垛的方式覆盖在基体表面，颗粒与颗粒之间存在有孔洞及缝隙 [图 6 (a)]，涂层仍由基体、内层及外层组成。在烧结过程中， MoSi_2 、

$B_2O_3-SiO_2$ 、 SiB_6 在高温下分解产生液相 [式 (1) ~ (5)], 所形成的硼硅酸玻璃在高温 ($> 1200^\circ C$) 下粘度较低, 流动性较好, 颗粒与颗粒之间的孔隙逐渐被硼硅酸玻璃弥合, 逐渐在表面形成一层致密的氧化膜 [图 6 (b)], 阻止了氧气进一步通过孔隙进入涂层内部参与反应, 因而制备后的涂层表现出外层致密, 内层疏松的结构 [图 5 (a)]. 随着烧结时间的延长, 部分熔融的硼硅酸玻璃开始挥发, 同时 $MoSi_2$ 分解产生的 MoO_3 也逐渐挥发 [式 (1)], 这样就容易在涂层表面形成孔洞。在涂层内部由于氧气难以通过致密层渗入, 因而 $MoSi_2$ 与少量的 SiC 发生反应形成 $Mo_{4.8}Si_3C_{0.6}$ 相 [式 (6)]。

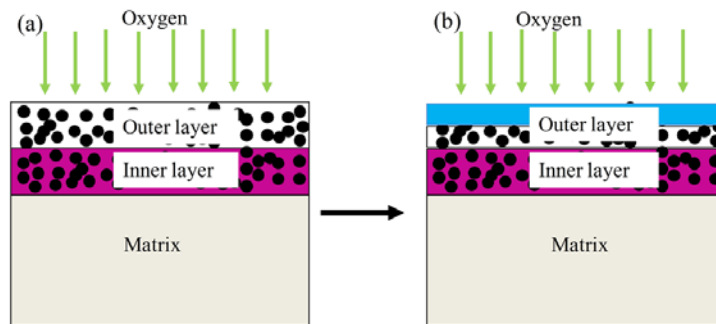


图 6 涂层形成过程示意图

Figure 6 Schematic of the preparation process of the coatings: (A) the diffusion of oxygen through the exterior coating; (B) the formation of dense glass coating on the exterior coating

3 结 论

采用浆料喷涂烧结法在短切莫来石纤维隔热瓦表面制备了短切莫来石纤维增韧 $MoSi_2-SiC-B_2O_3-SiO_2/MoSi_2-SiC-B_2O_3-SiO_2-SiB_6$ 梯度涂层。所制备的涂层主要由 $MoSi_2$ 、硼硅酸玻璃及少量 $Mo_{4.8}Si_3C_{0.6}$ 组成。在烧结过程中, 液态硼硅酸玻璃的流动弥合了颗粒之间的孔隙以及由于 $MoSi_2$ 分解而产生的孔洞, 在涂层表面形成一层致密的氧化膜, 阻止了氧气的进一步扩散, 从而使涂层形成了外层致密、内层疏松多孔的结构。涂层外层致密层厚度约为 $50 \mu m$, 内层疏松层厚度约为 $100 \mu m$ 。部分内层涂层深入基体, 导致内层涂层与基体结合较好, 涂层与基体没有明显的界面分离。

参考文献

- [1] 刘双, 张博明, 解维华. 可重复使用航天金属热防护系统的结构优化进展[J]. 航天制造技术, 2007, 6 (3): 43-44.
- [2] 张志成. 高超声速气动热和热防护[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003.
- [3] 王衍飞. 气凝胶复合陶瓷纤维刚性隔热瓦的制备及性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学硕士学位论文, 2008.
- [4] 王思青, 张长瑞, 周新贵, 等. 重复使用运载器陶瓷热防护系统[J]. 导弹与航天运载技术, 2004, (3): 37-41.
- [5] 关春龙, 李焱, 赫晓东. 可重复使用热防护结构基材料的研究现状[J]. 宇航材料工艺, 2003, 33 (6): 7-11, 42.
- [6] 苏芳, 孟宪红. 三种典型热防护系统发展概况[J]. 飞航导弹, 2006, (10): 57-60.
- [7] 曾昭焕. 航天飞机用刚性陶瓷瓦防热材料发展概况[J]. 宇航材料工艺, 1989, 19 (3): 12-20.
- [8] BEALEY RM, IZU YD, NAKANO HN, et al. Fabrication and improvement of LMSC's all-silica RSI [R]. TMX-2719, NASA, 1972.
- [9] BANAS RP, GZOWSKI ER, LARSON WL Processing aspects of the space shuttle orbiter's ceramic reusable surface insulation [J]. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1983, 4 (7-8): 591-610
- [10] FLETCHER JC, GOLDSTEIN HE, SMITH M, et al. Silica reusable surface insulation; 美国 3952083 [P].

1976-04-20.

- [11] 闫长海, 松鹤, 陈贵清. 金属热防护系统隔热材料的发展与现状[J]. 导弹与航天运载技术, 2006, (4): 48-52.
- [12] 周建初, 陈健康, 屠平亮. 优质高发射率涂料机器节能效果[J]. 耐火材料, 1994, 28 (1): 35-38.
- [13] 徐庆, 陈文, 张枫, 等. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2\text{-CuO-Co}_2\text{O}_3$ 体系红外辐射材料的合成与表征[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11 (2): 127-130.
- [14] JAMES F, GOLDSTEIN HE, LEISER DB, et al. Reaction cured glass and glass coatings; 美国 4093771 [P]. 1978-06-06.
- [15] KOURTIDES DA, CHURCHWARD RA, LOWE DM. Protective coating for ceramic materials; 美国 5296288 [P]. 1994-03-22.
- [16] LI Z, LI H, ZHANG S, et al. Effect of reaction melt infiltration temperature of the ablation properties of 2D C/C-SiC-ZrC composites [J]. Corrosion Science, 2012, 58: 12-19.
- [17] SUN C, LI H, FU Q. Microstructure and ablation properties of carbon/carbon composites modified by ZrSiO_4 [J]. Corrosion Science, 2014, 79:100-107.
- [18] FU QG, ZOU XU. A multilayer $\text{MoSi}_2\text{-SiC-B}$ coating to protect SiC-coated carbon/carbon composites against oxidation [J]. Vacuum, 2012, 86: 1960-1963.
- [19] 武勇斌, 赫晓东, 李军. 陶瓷隔热瓦表面 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MoSi}_2\text{-SiB}_4$ 涂层的制备与性能研究[J]. 制造技术研究, 2010, (5): 6-17.
- [20] ZHAO XN, LI HJ, CHEN MD, et al. Nano/micro-sized calcium phosphate coating on carbon/carbon composites by ultrasonic assisted electrochemical deposition [J]. Surface and Interface Analysis, 2012, 44: 21-28.
- [21] CAO N, MA QS, SUI JL, et al. The experiment of plasma-sprayed HA coating on carbon/carbon composites in bone [J]. Surface Review and Letters, 2006, 13: 423-428.
- [22] 余慧娟. 低红外发射率涂层的制备及其耐腐蚀性能的研究[D]. 南京: 南京航空航天大学硕士学位论文, 2010.
- [23] ANGELE P, ABLE J, KUJAT R. Influence of different collagen species on physic-chemical properties of crosslinked collagen matrices [J]. Biomaterials, 2004, 25: 2831-2841.
- [24] ASHELY TH, OCHOA OO. Structural response of oxidation-resistant carbon/carbon composites [J]. Composite Science Technology, 1999, 59: 1957-1967.
- [25] HERSEL U, DAHMEN C, KESSLER H, RGD modified polymers: biomaterials for stimulated cell adhesion and beyond [J]. Biomaterials, 2003, 24: 4385-4415.

※ ※

Preparation and Characterization of High Temperature Resistant and High Emissivity Multi-Component Coating for Ceramic Insulation Tile

LI Ling, ZHANG Wen-Yuan, SUI Xue-Ye, YANG Jie, WANG Kai-Yu,
ZHOU Chang-Ling

Shandong Industrial Ceramics Research & Design Institute Co., Ltd, Zibo 255000, China

Abstract: A chopped mullite fiber reinforced $\text{MoSi}_2\text{-SiC-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{MoSi}_2\text{-SiC-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SiB}_6$ multi-component coating was prepared on the surface of mullite insulation tile by the slurry method. The composition, microstructure and formation mechanism of the multi-component coating were studied by using XRD, XPS, SEM and EDS analysis. The results show that the main phases in the coating are MoSi_2 , borosilicate glass and $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$. The coating shows a dense structure in the surface and a porous structure close to the matrix. Such a microstructure is expected to be of benefit to the improvement of the adhesion strength between the coating and the matrix.

Key words: Chopped mullite fiber; Ceramic insulation tile; Slurry method