

涂层制备过程中刚性隔热瓦的变形控制

杨海龙 胡胜泊 王晓婷 胡子君 王晓艳

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

文 摘 针对刚性隔热瓦涂层制备过程中高温烧结热处理所导致的变形问题,在对其变形机制分析的基础上,探索了变形控制方法。研究表明,刚性隔热瓦在涂层制备过程中的变形来源于涂层玻璃相降温过程中收缩所导致的对于基体材料的压应力。与常规方法相比,仅将涂覆涂层面置于高温环境中烧结热处理,或者采用厚度较大的基体材料成型涂层后再进行二次加工减薄至最终所需厚度,均可明显降低变形量,变形量随基体材料厚度的增加而减小。当这两种方法并用时可进一步降低变形量。

关键词 刚性隔热瓦,涂层,变形

中图分类号:TB35, TB34

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.05.008

Distortion Control of Ceramic Fiber Rigid Insulation Tiles During Coating Forming

YANG Hailong HU Shengbo WANG Xiaoting HU Zijun WANG Xiaoyan

(Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research

Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The methods to reduce the distortion of ceramic fiber rigid insulation tiles during high temperature firing procedure required for coating forming were studied. The results indicate that the distortion of the tiles is caused by compressive stresses in coating. However, the distortion significantly decreases when only the coated surface of the substrate is fired at high temperature or a thicker substrate is employed during coating forming and then machined to the required final thickness. And a further decrease of the distortion is achieved when these two methods are used at the same time. Moreover, the distortion decreases with the increasing thickness of substrates independent of the method used.

Key words Ceramic fiber rigid insulation tiles, Coating forming, Distortion

0 引言

航天飞机的研制成功在很大程度上得益于先进可靠的热防护材料,其中刚性隔热瓦是其迎风面等部位的重要热防护材料^[1],它主要由高孔隙率的陶瓷基体材料和其表面的高辐射涂层构成。服役时,刚性隔热瓦主要依靠其表面的高辐射涂层将90%以上的热量辐射出去,同时借助基体材料的优异隔热性能阻止其余热量向其内部传递^[1]。涂层还兼具防水和抗气流冲刷等功能,因此高辐射涂层对于刚性隔热瓦来讲至关重要。

刚性隔热瓦主要应用于航天等军事领域,其技术资料具有一定的保密性。国外关于刚性隔热瓦涂层

的公开报道主要集中于美国的公开专利和技术报告中^[2-10]。国内仅在中国专利 CN 101691138 B^[11]、郭金华的学位论文^[12]以及武勇斌等^[13]发表的论文中有所涉及。综上所述可知,所有研究者采用的刚性隔热瓦涂层成型工艺类似,即在刚性隔热瓦的陶瓷基体材料表面涂敷涂层浆料并干燥,随后将其置于高温炉中经高温烧结热处理获得刚性隔热瓦。值得注意的是,刚性隔热瓦涂层制备过程中的烧结温度一般在1 000℃以上,如专利 US 3953646 和 US 3955034 明确涂层的烧结温度为927~1 371℃,专利 US 4093771 规定烧结温度在1 000~1 400℃,专利 US 20010051218 A1、US 6444271 B2 和 US 6749942 B1 涂层的烧结温度为

收稿日期:2015-11-17

基金项目:国家“973”计划项目(2015CB655200)

作者简介:杨海龙,1980年出生,高级工程师,主要从事隔热材料的研究。E-mail:yhl20032003@126.com

982 ~ 1 427℃, 专利 US 7767305 B1 涂层的烧结温度则在 1 220 ~ 1 315℃。

一般来说,刚性隔热瓦在涂层的高温烧结热处理过程中会出现收缩和变形,尤其对于尺寸较大且厚度较小的基体材料情况更加严重。例如专利 US 4093771 在其背景技术中就提到,此前涂层技术所采用的 1 260℃ 以上的高温烧结热处理会使得基体材料产生变形,而在其描述的技术中通过在涂层中加入玻璃助熔剂将烧结温度降低,并且一次烧结成型,基体的变形和收缩有所改善,但并未给出样件的具体尺寸和变形量等数据。除此之外,在公开的专利和文献中均未专门提及刚性隔热瓦在涂层成型过程中的变形问题,更未提及刚性隔热瓦在涂层成型过程中的变形控制方法。由于变形的刚性隔热瓦在后续的装配等工艺环节以及服役过程中均会产生很大的不利影响,因此必须有效控制。

本文针对这一技术问题,对刚性隔热瓦涂层成型过程中样件的变形机制进行了分析,定量表征了变形量的大小,并对其变形控制方法进行了研究。

1 实验

1.1 样件制备

刚性隔热瓦制备过程主要包括如图 1 所示的三个步骤。

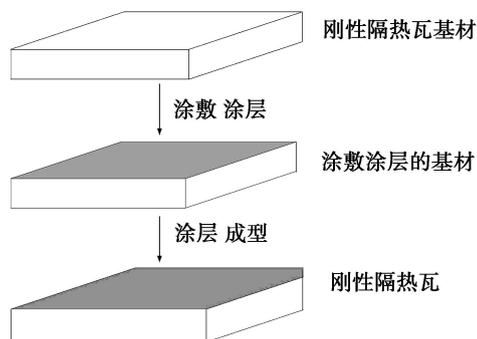


图 1 刚性隔热瓦制备工艺流程

Fig. 1 Fabrication procedure of ceramic fiber rigid insulation tiles

第一步,基体材料制备。采用专利文献[13]所描述的方法制备刚性隔热瓦基体材料毛坯,随后将其加工成长、宽均为 200 mm 且厚度为 20、15 和 10 mm 的三种样件作为刚性隔热瓦的基体材料(以下简称“基材”),密度控制在 $(0.330 \pm 0.030) \text{ g/cm}^3$ 。

第二步,基体材料涂层涂敷。采用文献[14]所描述的涂层浆料制备和涂覆工艺,在刚性隔热瓦基材 200 mm × 200 mm 的一面涂敷涂层浆料并干燥(以下简称“涂敷涂层的基材”),干燥后的涂层面密度控制在 $(27 \pm 6) \text{ mg/cm}^2$ 。其中,涂层的主要组分为硼硅玻璃粉、氧化硼、二硅化钽和黏土,稀释剂为水。

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 5 期

第三步,涂层烧结热处理成型。将涂敷涂层的基材置于 1 150℃ 下进行高温热处理,而后降温使其涂层成型。

1.2 测试

通过刚性隔热瓦基材的尺寸和质量计算其体积密度。

如果以刚性隔热瓦的涂层面作为正面,则其变形呈现四周高、中间低的形式,如图 2 所示。为量化表征其变形大小,利用两把游标卡尺(精度均为 0.02 mm)可以分别测试 EG (长宽方向 1)、 FH (长宽方向 2)、 AC (对角线方向 1)和 BD (对角线方向 2)方向的变形量。其中, E 、 F 、 G 、 H 分别为 AB 、 BC 、 CD 和 DA 四条棱的中心点, O 为刚性隔热瓦涂层面的中心点。以 EG 方向变形测量为例(图 3),将其中的一把游标卡尺置于刚性隔热瓦涂层面之上,采用另一把游标卡尺分别测量 E 、 O 和 G 三处距离前一游标卡尺上端的高度 $h_{EE'}$ 、 $h_{OO'}$ 和 $h_{GG'}$,则长宽方向 1 的最大变形量(以下简称“变形量”)为 $h_{OO'} - (h_{EE'} + h_{GG'})/2$ 。长宽方向和对角线方向的平均最大变形量(以下简称“平均变形量”)为其方向 1 和 2 的变形量平均值。为了降低因基材体积密度差别、密度均匀性、涂层面密度等原因或其他偶然性因素引起的测量差别,均随机抽取 3 件基材成型涂层并进行测试,最终取平均值进行评价。

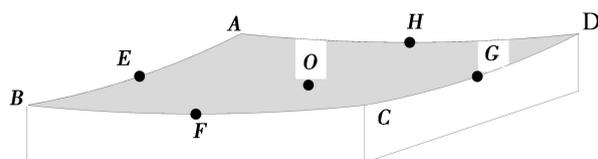


图 2 样件变形示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the distortion of ceramic fiber rigid insulation tiles

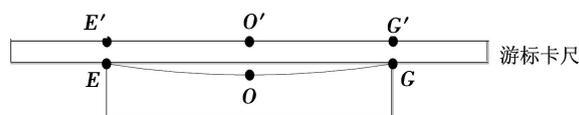


图 3 样件变形测量示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the distortion measurement of ceramic fiber rigid insulation tiles

2 结果与讨论

将涂敷涂层的样件整体快速放入 1 150℃ 的高温炉中保温 15 min,随后取出于室温下静置进行自然降温,即可实现涂层的成型。这种常规方法简便易行,以下简称“整体加热”涂层成型方法。表 1 给出的是 3 种不同厚度样件的变形测量值。可以明显看出,随

着基材厚度的减小,样件变形愈加明显。

表1 “整体加热”涂层成型方法制备的刚性隔热瓦变形量

Tab.1 Distortion of ceramic fiber rigid insulation tiles wholly fired during coating forming

基材厚度 /mm	样件	基材密度 /g·cm ⁻³	平均变形量/μm	
			长宽方向	对角线方向
20	1#	0.323		
	2#	0.330	113	235
	3#	0.329		
15	1#	0.328		
	2#	0.329	197	338
	3#	0.341		
10	1#	0.300		
	2#	0.359	360	623
	3#	0.347		

通过分析涂层成型过程中基材和涂层的物理化学变化,寻找变形产生的内在原因和机制,有望获得控制其变形的有效方法。为排除基材变形的可能,将基材随同涂敷涂层样件一同放入高温炉中热处理,测量发现基材并未出现任何变形,因此涂层是导致其变形的主要因素。

当涂敷涂层样件被放入高温炉中时,基材和其表面的涂敷涂层迅速升温。基材受热产生膨胀,并且材料力学性能在涂层的热处理温度下还有所降低,这由基材压缩强度随温度的变化可以得到证明(图4),即当温度达到1150℃时强度突然下降;而基材表面的涂层在温度达到其玻璃相组分的熔点后开始软化甚至液化,原来呈颗粒分散状的浆料组分开始形成连续相(部分涂层浆料在涂敷时有可能渗透到基材孔隙中,对变形的影响很小,不作考虑)。当保温一定时间的样件从高温炉中被取出后于室温下静置过程中,基材和其表面的涂层同时降温,在涂层玻璃相开始由液相逐渐转变为固相的过程中,涂层将在其基材的平面方向对基材产生压应力,样件开始出现如图2所示的变形。随着温度的进一步降低,涂层的固化程度进一步提高,作用于基材上的压应力会进一步加剧,同时,基体膨胀量也在降低,虽然对于变形能够起到一定程度的缓解作用,但由于涂层的收缩始终大于基材,所以整个成型过程中始终存在对于基材的压应力,最终呈现如图2所示的变形。值得注意的是,伴随着变形的出现,如果基材的力学性能低于涂层作用于其上的压应力,就有可能出现涂层连同基材局部脱落的情况,或者涂层的力学性能低于基材作用于其上

的拉应力,涂层会由此产生开裂。出现上述情况时,刚性隔热瓦中存在的残余应力得以部分释放,则测试获得的变形量显然要低于其真实的变形量。本实验未出现上述情况,所以变形测量值均反映了真实情况。可以想象,基体材料的厚度越小,抵抗压应力引起变形的能力就越差,其变形量就越大,与表1所示的实验测试结果相吻合。

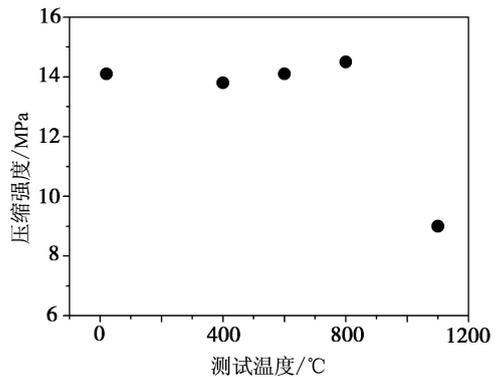


图4 基材压缩强度随温度的变化

Fig.4 Compressive strength of substrates of ceramic fiber rigid insulation tiles at different temperatures

由上述结果和分析可知,要想减小刚性隔热瓦涂层成型过程中的样件变形,一种方案是可以减少涂层制备过程中基材的受热来加以解决,即通过降低基材的受热程度来增强对于涂层压应力的抵抗;另一方案则可以先采用厚度较大的基材初步控制其变形量在较小的程度,而后再对涂层成型后的样件进行二次加工减薄至最终所需的厚度,同样也可以增加对于涂层压应力的抵抗。如果仅将涂敷涂层的样件表面进行热处理成型涂层,则能够实现前一种设想,简称“单面加热”成型方法,如图5所示;后一种方案简称“二次加工”方法。表2给出了上述两种方法制备的样件变形量。可以看到,采用这两种方法后,样件的变形量大幅度降低,同时进一步证实了上述分析的正确性。

由单面加热和二次加工方法的实验结果可以想到,两种方法并用可以进一步抑制变形,表2给出的测试结果与预想的一致。

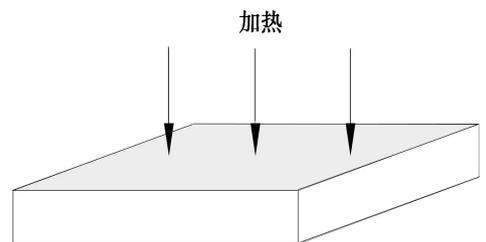


图5 单面加热成型涂层示意图

Fig.5 Schematic diagram of firing process during coating forming for specimen with only coated surface of substrate

表2 不同涂层成型方法制备的刚性隔热瓦变形量

Tab.2 Distortion of ceramic fiber rigid insulation tiles prepared by different coating forming methods

成型方法	基材厚度/mm	样件	基材密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	平均变形量/ μm	
				长宽方向	对角线方向
单面加热	20	1 [#] ,2 [#] ,3 [#]	0.321,0.330,0.332	70	128
	15	1 [#] ,2 [#] ,3 [#]	0.306,0.306,0.319	124	190
	10	1 [#] ,2 [#] ,3 [#]	0.341,0.323,0.327	218	340
二次加工 ¹⁾	15	1 [#] ,2 [#] ,3 [#]	0.351,0.320,0.329	153	252
	10	1 [#] ,2 [#] ,3 [#]	0.320,0.330,0.314	222	400
		1 [#] ,2 [#] ,3 [#]			
单面加热+二次加工 ¹⁾	15	1 [#] ,2 [#] ,3 [#]	0.332,0.321,0.313	110	163
	10	1 [#] ,2 [#] ,3 [#]	0.336,0.322,0.317	157	303
		1 [#] ,2 [#] ,3 [#]			

注:1)因毛坯样件的最大厚度为20 mm,所以采用“二次加工”方法和“单面加热+二次加工”方法时未制备最终厚度为20 mm的样件。

3 结论

(1)刚性隔热瓦涂层制备过程中样件的变形来源于涂层玻璃相降温过程中收缩导致的对于基材的压应力。

(2)无论采取何种涂层成型方法,样件的变形量均随基材厚度的减小而增加。

(3)与涂敷涂层的样件进行整体高温热处理相比,仅将涂敷涂层的样件表面进行热处理成型涂层,或者先采用厚度较大的基材初步控制其变形量在较小的程度,而后再对样件进行二次加工减薄至最终所需的厚度,均可以大幅度降低样件的变形量,并且两种方法并用可以进一步降低变形量。

参考文献

[1] JOHN CLELAND, FRANCESCO IANNETTI. Thermal protection system of the space shuttle. NASA contractor report [R]. 1989

[2] FLETCHER J C, ALEXANDER PECHMAN, BEASLEY R M. Two-component ceramic coating for silica insulation [P]. US 3953646

[3] FLETCHER J C, ALEXANDER PECHMAN, BEASLEY R M. Three-component ceramic coating for silica insulation [P]. US 3955034

[4] FLETCHER J C. Reaction cured glass and glass coating

[P]. US 4093771

[5] BEGGS J M, GOLDSTEIN H E, LEISER D B, et al. High temperature glass thermal control structure and coating [P]. US 4381333

[6] LEISER D B, SMITH M, CHURCHWARD R A, et al. Toughened uni-piece fibrous insulation [P]. US 5079082

[7] WITTENAUER J P, REEVES S D, BENNER K W, et al. Durable refractory ceramic coating [P]. US 20010051218 A1

[8] WITTENAUER J P, REEVES S D, BENNER K W, et al. Durable refractory ceramic coating [P]. US 6444271 B2

[9] WITTENAUER J P, REEVES S D, BENNER K W, et al. Durable refractory ceramic coating [P]. US 6749942 B1

[10] STEWART D A, LEISER D B, DIFLORE R R, et al. High efficiency tantalum-based ceramic composite structures [P]. US 7767305 B1

[11] 赵小波,魏美玲,刘瑞祥,等. 航天飞机隔热瓦的制备方法[P]. CN 101691138 B

[12] 郭金华. 隔热瓦表面高发射涂层的制备与性能优化[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013

[13] 孙陈诚,胡子君,李俊宁,等. 一种轻质刚性隔热瓦及其制备方法[P]. CN 102199042 A

[14] 武勇斌. 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,2012(5):6-9,17