

MoSi₂-YSZ 高发射涂层对硅橡胶基防热材料的隔热及抗热振性能影响

张瑞吉^{1,2} 余亚丽^{1,2} 张醒³ 胡励³ 郭芳威^{1,2}

(1 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240)

(2 上海市先进高温材料及其精密成形重点实验室, 上海 200240)

(3 上海宇航系统工程研究所, 上海 200240)

文 摘 制备了 MoSi₂-YSZ 复合硅橡胶基辐射型热防护涂层, 并对其耐烧蚀性能和抗热振性能进行了表征。结果表明: 与传统烧蚀型涂层相比, 辐射型涂层在 0.3~2.5 μm 波段发射率达到 0.93 以上, 且静态热流测试背板温升降低 60%, 热振测试背板温升降低 30%。辐射型涂层在热振测试中由于辐射散热机制表现出对温度响应的迟滞性, 使得背板温度变化率的峰值降低 40%。MoSi₂ 氧化形成的致密氧化层具有良好的保护性和自愈合性, 从而提高了涂层的耐烧蚀和抗热振性能。

关键词 MoSi₂, 高发射率, 抗热振性能, 耐烧蚀性能, 自愈合性

中图分类号: TQ336.9

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2023.01.007

Effect of the MoSi₂-YSZ High-emissivity Coatings on the Performance of Thermal Insulation and Thermal Shock Resistance of Ablative Materials Based on Silicone Rubber

ZHANG Ruiji^{1,2} YU Yali^{1,2} ZHANG Xing³ HU Li³ GUO Fangwei^{1,2}

(1 School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

(2 Shanghai Key Laboratory of Advanced High-temperature Materials and Precision Forming, Shanghai 200240)

(3 Shanghai Institute of Aerospace System Engineering, Shanghai 200240)

Abstract Silicone rubber-based radiant thermal protection coating was prepared by MoSi₂-YSZ filler and characterized with ablation resistance and thermal shock resistance. Compared with traditional ablation coating, the high-emissivity coating with MoSi₂-YSZ has an emissivity over 0.93 in the range of 0.3~2.5 μm, the temperature rise of the backboard of high-emissivity coating is reduced by 60% in static heating condition, while the temperature rise of the thermal shock test is reduced by 30%. High-emissivity coatings exhibit hysteresis in response to temperature due to the heat dissipation of radiation during high temperature testing, the peak temperature change rate of the backboard is reduced by 40%. In addition, the dense oxide layer formed by MoSi₂ oxidation also has good protection and self-healing properties for the inner structure, which greatly increases the stability and reliability of the coating under high temperature conditions.

Key words MoSi₂, High emissivity, Thermal shock resistance, Ablation resistance, Self-healing

0 引言

在我国新一代运载火箭研制中, 大推力液氧/煤油

收稿日期: 2021-08-17

基金项目: 国家科技重大专项(J2019-VIII-0003-0165), 上海市浦江人才计划(2022PJD033), 上海交通大学深蓝计划(SL2022MS013)

第一作者简介: 张瑞吉, 1995 年出生, 硕士研究生, 主要从事热障涂层和热防护系统研究工作。E-mail: zhangrj@sjtu.edu.cn

通信作者: 郭芳威, 副教授, 博士生导师, 主要从事飞行器表面热防护涂层和超高温结构陶瓷材料研究工作。Email: fgw2014@sjtu.edu.cn

发动机产生的高温喷焰和随机振动相互耦合,对火箭尾部造成严酷的“热振”环境。短切玻璃纤维增强硅橡胶基隔热材料因其具有柔性、低密度、低成本和可室温固化等工艺优势在空天飞行器热防护系统中广泛使用^[1-3]。例如美国早期的载人飞船、现役火星探测器等的中低温热防护使用了DC-325/HC、SLA-S等短纤维增强隔热涂层^[4],以及我国现役大、中型运载火箭所采用的TR系列涂层,固体发动机相关部件采用的西北工业大学的EPDM隔热材料等^[5]。然而短切玻璃纤维增强硅橡胶基隔热材料的耐热温度较低(1 100 ℃),且通过烧蚀的形式进行热防护,无法满足多峰值高热流和多次复用的新一代空天飞行器的防护需求(500~800 kW/m²,服役温度为1 400~1 660 ℃)。

VAN WIE提出的模型表明,10马赫运动的高超声速飞行器的表面电磁波发射率从0.5提高到1.0时,飞行器表面温度将降低300 ℃^[6]。MoSi₂属于高发射率陶瓷材料,还具有高熔点、良好的抗热冲击性、同时高温下表面能形成SiO₂钝化层从而大大提高MoSi₂的高温抗氧化性,已作为结构高温材料得到应用^[7-10]。SHAO等^[11]人采用浆料浸渍和快速烧结的方法,在Al₂O₃纤维增强的Al₂O₃-SiO₂气凝胶复合材料上制备了MoSi₂-铝硼硅酸盐玻璃复合涂层,其在0.8~2.5 μm波长下的总辐射率超过了0.85。

氧化钇稳定氧化锆陶瓷(YSZ)具有高熔点的高断裂韧性的特点,可显著提高MoSi₂材料的高温力学性能和抗热振性能^[12-14]。ARATA等^[15]人通过热压烧结制造出具有高密度的连续梯度MoSi₂-ZrO₂材料,其断裂韧性从5.1 MPa·m^{1/2}增加到12.5 MPa·m^{1/2}。FU等^[16]人制备了ZrO₂-MoSi₂涂层可以保护C/C复合材料在1 773 ℃的空气中氧化260 h。

本文以硅橡胶作为涂层成膜剂,通过添加短切碳纤维、层级多孔陶瓷微球、空心玻璃微球和红外辐射剂MoSi₂等无机功能填料,构建一种包含隔热层—烧蚀层—辐射层的轻质热防护复合涂层材料。系统地研究该复合涂层的隔热温差、烧蚀率和抗热振性能,揭示该复合涂层样品的辐射层在烧蚀前后的辐射率演变规律和抗热振机理。

1 实验

1.1 样品制备

采用室温硫化硅橡胶作为涂层基体,综合考虑各功能层的服役温度以及价格成本,辐射层采用苯基硅橡胶,而隔热层和烧蚀层选用了成本较低的甲基硅橡胶,并采用机械喷涂的方法进行制备。针对不同的服役条件,在硅橡胶基体中加入不同的填料以实现不同的功能,如图1所示,各功能层的填料种类如表1所示。

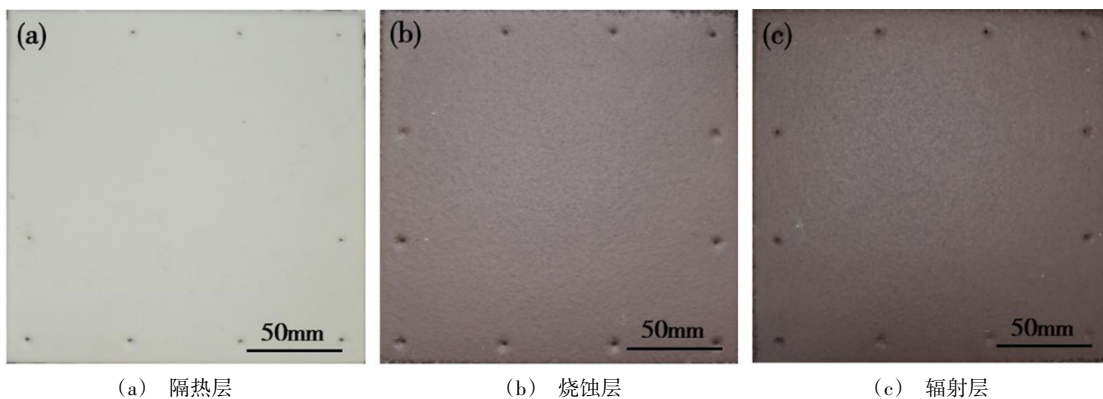


图1 喷涂态热防护涂层表面状态

Fig. 1 The surface of the thermal protective systems

表1 热防护系统中各功能层成分表

Tab. 1 Compositions of each functional layer in the thermal protection system

功能层	基体	填料种类	$\rho/g \cdot cm^3$
隔热层	甲基硅橡胶	中空玻璃微球、云母粉、白炭黑	0.55
烧蚀层	甲基硅橡胶	烧蚀填料[Mg(OH) ₂ 、Fe ₂ O ₃ 、蒙脱石粉]和补强填料(炭黑、白炭黑、碳纤维)	1.21
辐射层	苯基硅橡胶	烧蚀填料、补强填料和高发射率填料(MoSi ₂ 、YSZ微球)	1.49

其中YSZ以陶瓷微球的形式进行添加(图2),其内部的骨架结构可以提高涂层的高温力学性能,除此之外球形结构也可以提高辐射散热的表面积。测试样品分为JR001和JR002,其设计状态如表2所示。

表2 测试样品编号及其设计状态

Tab. 2 Design of the test sample

编号	设计状态	面密度/g·cm ⁻²
JR001	6 mm隔热层+3 mm烧蚀层	0.70
JR002	6 mm隔热层+3 mm烧蚀层+1 mm辐射层	0.84

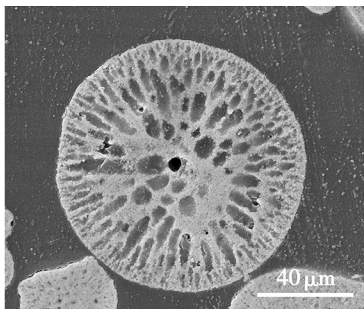


图2 YSZ陶瓷微球内部结构

Fig. 2 Cross-sectional structure of YSZ ceramic microspheres

1.2 样品测试

1.2.1 质量烧蚀率测试

用上光XLC-1400C箱式炉进行质量烧蚀率测试,样品切成20 mm×20 mm的小样置于1 200 °C马弗炉中烧蚀120 s后取出称重。质量烧蚀率可以由下式(1)计算

$$R_m = \frac{m_2 - m_1}{t} \times 100\% \quad (1)$$

式中, R_m 为样品的质量烧蚀率, m_1 为样品的原始质量, m_2 为样品经过烧蚀后的残余质量, t 为烧蚀时间。

1.2.2 石英灯辐照测试

采用的试验装置如图3所示,其主要测试设备包括振动发生器,振动平台,石英灯加热器以及其他控制和测量系统。振动发生器采用苏州试验仪器公司生产的MAV-3-6000 H发生器,最大载荷为500 kg,工作频率为5~2 kHz;石英灯加热器的最大热流为800 kW/m²。在进行测试之前,将样品尺寸切割为250 mm×250 mm,在测试过程中共有5个测温点,并用其平均值表征涂层静态测试和热振测试中的背板温升。

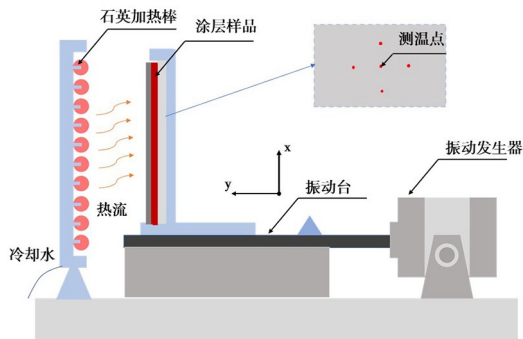


图3 石英灯辐照测试装置示意图

Fig. 3 Heat-vibration equipment layout

1.2.3 微观形貌及物相分析

采用扫描电子显微镜(SEM)观察和分析样品经过静态热流实验以及热振实验后的表面形貌(FEI Quanta 200, Eindhoven, Netherlands),并通过使用X射线衍射仪(XRD, Ultima IV, Tokyo, Japan)表征烧蚀产物物相组成。通过紫外-可见-近红外分光光度计(Lambda95, Shanghai, China)表征涂层发射率,发射率

由下式(2)给出^[17]。

$$\varepsilon_T = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} [1 - R(\lambda)] P_B(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_B(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

式中,

$$P_B(\lambda) = \frac{C_1}{\lambda^5 [\exp(C_2/\lambda T - 1)]}$$

式中, λ 代表波长, $R(\lambda)$ 代表反射率, $P_B(\lambda)$ 代表这一波长的光谱辐射强度, T 表示测试温度, $C_1 = 3.743 \times 10^{-16} \text{ W} \cdot \text{m}^2$, $C_2 = 1.4387 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K}$

2 结果与讨论

2.1 质量烧蚀率与发射率

与烧蚀层相比,辐射层材料除了含有烧蚀填料和补强填料,还含有MoSi₂粉体和YSZ陶瓷微球作为高发射率填料,其含量最高为40%(w)。图4表明随着发射率填料含量增加,硅橡胶涂层质量烧蚀率显著下降;当填料超过30%(w)时,硅橡胶涂层的质量烧蚀率降低80%。与质量烧蚀率类似,随着发射率填料含量增加,硅橡胶涂层发射率出现显著上升,同时当填料质量分数超过30%(w)时,硅橡胶涂层的发射率的增加趋势逐渐减弱,如图5所示。

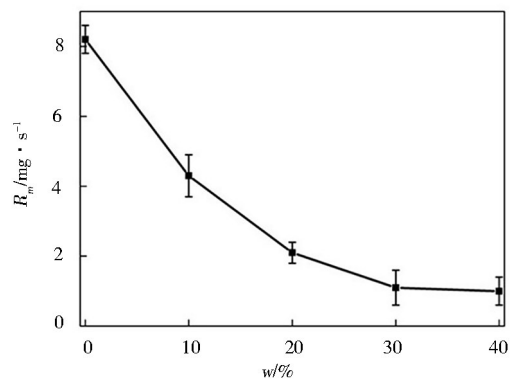


图4 质量烧蚀率随填料含量变化趋势

Fig. 4 The mass ablation rate varies with filler content

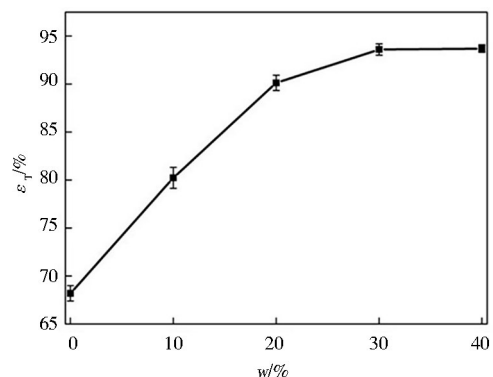


图5 发射光谱随填料含量变化图

Fig. 5 The emission spectrum varies with filler content

当高发射填料的含量达到30%(w)时,烧蚀层样品在0.3~2.5 μm波段的发射率由0.65增加到0.93。根

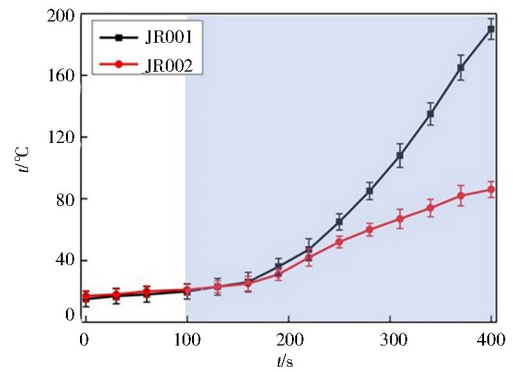
据斯蒂芬-波耳兹曼定律, $q = \varepsilon \delta T^4$, 物体表面的辐射出射度 q 与物体热力学温度的四次方成正比, 其中 ε 为物体表面的发射率, δ 为斯蒂芬-波耳兹曼常数。在 800 kW/m^2 的热流条件达到表面热平衡时, 涂层表面的辐射出射度等于进入辐射层表面的热流密度, 因此外加辐射层可以使得热防护系统的温度降低约 $185 \text{ }^\circ\text{C}$ 。高发射率材料能够快速达到热平衡, 并且具有高的散热速率而实现涂层的冷却, 因而抑制材料氧化烧蚀, 从而表现出更低的烧蚀率, 如图 4 所示。

因此选用含有 30% (w) 发射填料的烧蚀层制备三层结构的复合防护涂层样品, 研究其在静态热流和热振热载荷条件下的热防护性能。

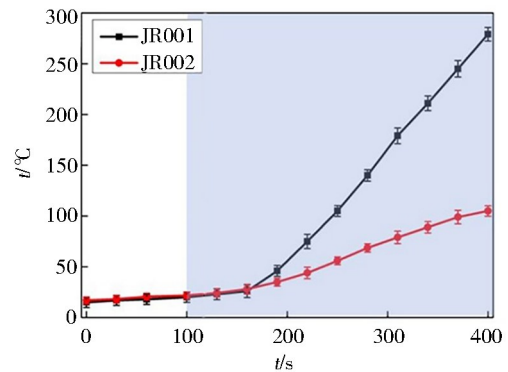
2.2 静态热流

图 6 展示了 JR001 (两层结构) 和 JR002 (三层结构) 复合涂层样品分别在 500 kW/m^2 和 800 kW/m^2 静态热流条件下的涂层金属基板背面温度随热流时间变化曲线。

在两种热流条件下, JR001 和 JR002 样品均在 60 s 时金属基板背面升温速率出现了显著分离。JR001 样品的背板升温增加速率逐渐加快, 而 JR002 曲线在烧蚀 150 s 时升温速率达到稳定, 之后升温速率减缓。当 500 和 800 kW/m^2 热流载荷输入时间达到 400 s, 未加辐射层的 JR001 样品的金属基体背面温度分别稳定在 177.1 和 $259.8 \text{ }^\circ\text{C}$, 而 JR002 样品的金属基体背面温度分别稳定在 67.1 和 $100.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。1 mm 辐射层的使得隔热温差下降了 61.3%~62.1%, 显著提高了对静态热流的隔热性能。



(a) 500 kW/m^2



(b) 800 kW/m^2

图 6 静态热流条件下的涂层金属基板背面温度随热流时间变化曲线

Fig. 6 The temperature change of the static heat flow test on the background

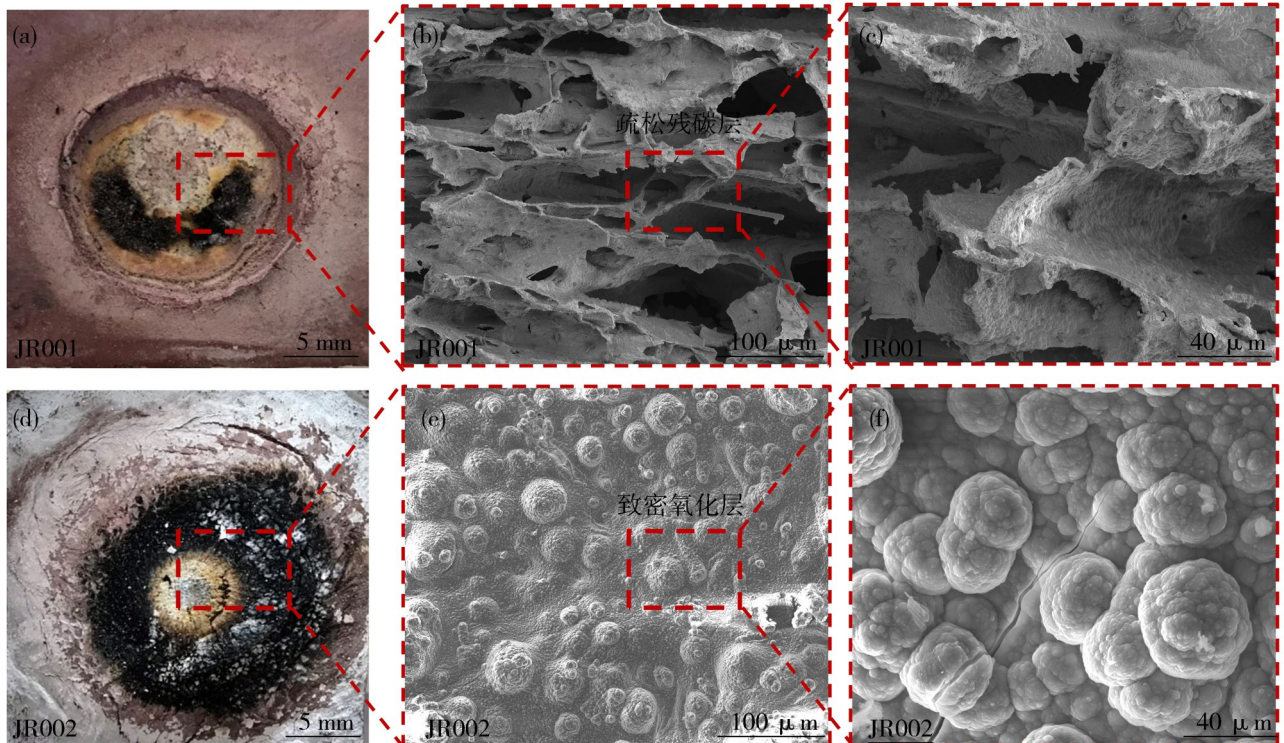


图 7 JR001 和 JR002 的样品热流测试表观形貌对比

Fig. 7 Comparison of the apparent morphology of JR001 and JR002 samples in static heat flow test

图7对比了经过 800 kW/m^2 热流烧蚀后 JR001 和 JR002 的涂层宏观形貌和微观形貌。经过 $800 \text{ kW/m}^2+300 \text{ s}$ 的热流烧蚀, JR001 涂层结构被完全破坏, 而 JR002 涂层保持了涂层结构的完整性。JR001 样品由于烧蚀填料的分解以及硅橡胶基体的氧化从而形成如图 7(c) 所示高孔隙率, 低机械强度的残碳层结构, 难以形成稳定热屏障。因此随着测试后期烧蚀填料分解完全, 难以通过热防护系统的质量损失带走热量, 从而引起背板温升的快速上升。而 JR002 样品由于 MoSi_2 的氧化表面形成了一层较为致密的 SiO_2 氧化层, 保护涂层内部基体进一步氧化。YSZ 微球对于粘流态 SiO_2 的流动起到钉扎作用, 限制了保护层的流动损失, 使得形成的氧化层的力学性质和进一步增强。除此之外, 粘流态 SiO_2 可以填补裂纹, 在裂纹两侧形成桥连, 阻碍裂纹的进一步扩展[如图 7(f) 所示]。其良好的自愈合性能可以有效避免涂层由于烧蚀产物脱落而引起的涂层快速失效, 烧蚀产物 XRD 图如图 8 所示。

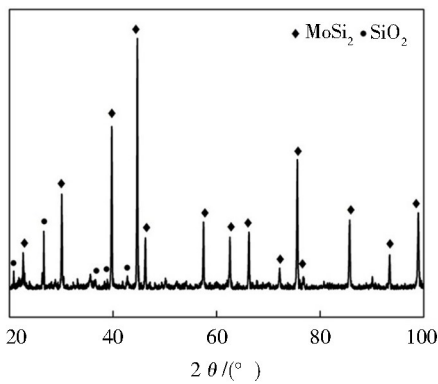


图8 JR002的样品表面烧蚀产物XRD图

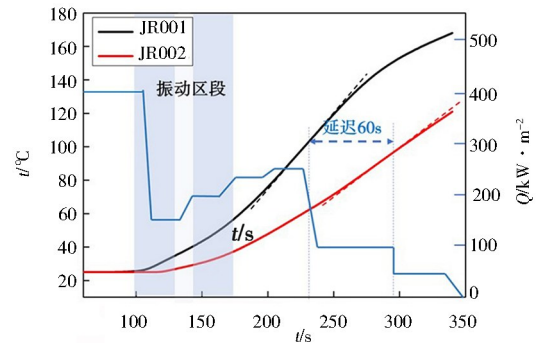
Fig. 8 XRD pattern of ablation products on the sample surface of JR002

由于 MoSi_2 辐射层的良好保护性能以及自愈合性, 热防护系统的三层功能层可以通过热辐射, 热烧蚀耗散多余热量, 并通过低热导隔热层进一步减少到达金属基板的热量, 从而使得温升曲线趋于稳定, 背板温升显著下降。

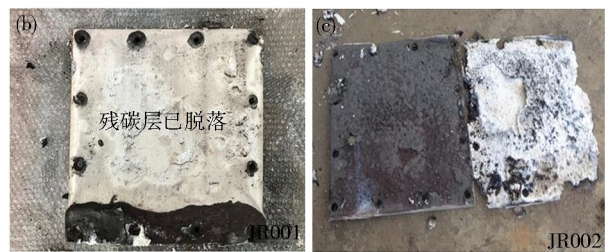
2.3 热振性能

对比两组样品的热振曲线[图9(a)], 两组样品的背板温升都呈现S型增长, JR002 涂层温升曲线的拐点出现明显的滞后(约 60 s)。JR002 涂层温升速率的峰值(0.51 K/s)较 JR001(0.82 K/s)相比, 下降约 40%。在烧蚀过程中, JR001 首先发生烧蚀填料的分解以及硅橡胶基体的氧化, 生成的残碳层由于机械振动的作用发生开裂和剥落, 如图 9(b) 所示。当烧蚀层完全氧化剥落, 缺乏保护的隔热层暴露在热流冲击之下快速失效, 从而使得热防护系统对于基板

的保护作用完全消失。此后背板的温升速率取决于测试的热流密度, 并在热流极值达到温升拐点。JR002 通过辐射层的氧化形成致密保护层, 防止内部结构进一步氧化, 形成稳定的热防护系统[图 9(c)], 此时辐射层通过热辐射和热传导的形式对外散发热量。由于烧蚀层和隔热层的作用, 使得基板的温度响应相比于热流曲线出现一定的迟滞性。同时 JR002 通过热辐射, 热烧蚀以及低热导隔热在不同温度区间的配合, 使得其背板温升速率有所降低。



(a) 背板温升变化曲线



(b) JR001烧蚀后表面

(c) JR002烧蚀后表面

图9 热振测试背板温升变化曲线及烧蚀后表面形貌

Fig. 9 The temperature change of the thermal vibration test and the surface morphology after ablation

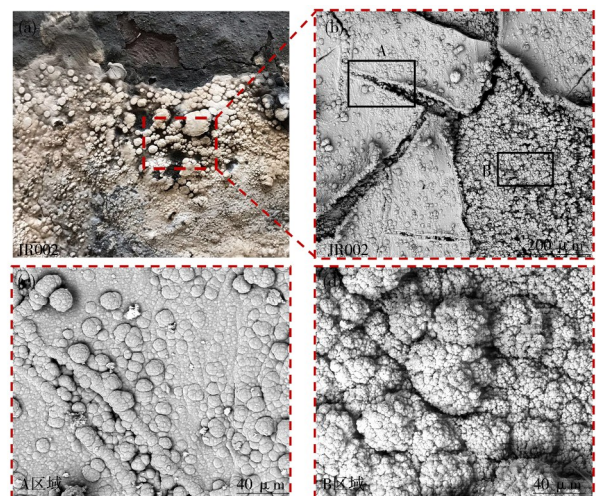


图10 JR002的样品热振测试表面微观图形貌

Fig. 10 The surface microscopic morphology of the JR002 after thermal vibration test

图 10(a) 展示了热振测试后 JR002 涂层的表面形貌。根据形貌可以将辐射层表面分为剥落区域

[图 10(b)中 A 区域]和未剥落区域[图 10(b)中 B 区域]。对于 A 区域,当致密保护层发生开裂,内层基体中的 MoSi_2 氧化生成的 SiO_2 固态烧结从而填补剥落位置,进而起到自愈合的作用,防止表面保护层发生进一步破坏[图 10(c)]。对于 B 区域,暴露在氧化环境下的内部 MoSi_2 快速氧化形成新的保护层,从而减弱振动对于保护层结构的破坏[图 10(d)]。因此, MoSi_2 的氧化保护性能和自愈合性能,使得 JR002 内层结构得到完整保留,从而起到良好的热防护效果。

3 结论

(1) 30% (w) 的 MoSi_2 粉体和 YSZ 陶瓷微球的添加有效提高硅橡胶涂层的发射率至 0.93,其质量烧蚀率降低 80%。

(2) 与两层结构复合涂层样品相比,包含辐射层的三层结构复合防热涂层样品的静态热流测试的背板温升降低大于 60%,热振测试背板温升降低了 30%。辐射层在热流输入高温区段的通过向外辐射热量机制实现复合涂层整体的快速散热冷却,从而延缓涂层材料的氧化和烧蚀。辐射层中 MoSi_2 粉体和硅橡胶在热流载荷中形成了致密连续的 SiO_2 与 YSZ 玻璃-陶瓷膜,阻止了氧气向内扩散,延缓了内部涂层的进一步氧化和烧蚀,此外, MoSi_2 粉体熔化可快速愈合玻璃-陶瓷膜在热振动载荷条件下产生的裂纹,进而获得了较好的抗热振防热性能。

参考文献

- [1] 陈玉峰,洪长青,胡成龙,等. 空天飞行器用热防护陶瓷材料[J]. 现代技术陶瓷,2017,38(5):311-390.
- [2] 南海阳,韩晓明,刘洪引,等. 国外临近空间飞行器发展现状及趋势[J]. 飞航导弹,2014(10):3-8.
- [3] 邹军锋,李文静,刘斌,等. 飞行器用热防护材料发展趋势[J]. 宇航材料工艺,2015,45(4):10-15.
- [4] 程海明,洪长青,张幸红. 低密度烧蚀材料研究进展[J]. 哈尔滨工业大学学报,2018,50(5):1-11.
- [5] 高国新,郑元锁,孙捷,等. 有机纤维/EPDM 绝热材料性能研究[J]. 固体火箭技术,2007,30(6):544-547.
- [6] VAN WIE D, DREWRY D, KING D, et al. The hypersonic environment: Required operating conditions and design challenges [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39 (19):5915-5924.
- [7] PETROVIC J J. Mechanical behavior of MoSi_2 and MoSi_2 composites [J]. Materials Science and Engineering: A, 1995,192:31-37.
- [8] ZHANG Y L, HUANG J F, ZHU K J, et al. Effects of voltage on microstructure and oxidation resistance of SiB_6 - MoSi_2 coating deposited by pulse arc discharge deposition [J]. Applied Surface Science, 2015,340:43-48.
- [9] SHAO G F, SHEN X, KONG Y, et al. Thermal shock behavior and infrared radiation property of integrative insulations consisting of MoSi_2 /borosilicate glass coating and fibrous ZrO_2 ceramic substrate [J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 270:154-163.
- [10] FU Q, SHAN Y, CAO C, et al. Oxidation and erosion resistant property of $\text{SiC/Si-Mo-Cr/MoSi}_2$ multi-layer coated C/C composites [J]. Ceramics International, 2015, 41 (3) : 4101-4107.
- [11] SHAO G F, LU Y C, WU X D, et al. Preparation and thermal shock resistance of high emissivity molybdenum disilicide-aluminoborosilicate glass hybrid coating on fiber reinforced aerogel composite [J]. Applied Surface Science, 2017, 416:805-814.
- [12] TAO X, XU X J, GUO L L, et al. MoSi_2 -borosilicate glass coating on fibrous ceramics prepared by in-situ reaction method for infrared radiation [J]. Materials and Design, 2016, 103:144-151.
- [13] FEI X, NIU Y, JI H, et al. Oxidation behavior of ZrO_2 reinforced MoSi_2 composite coatings fabricated by vacuum plasma spraying technology [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(5):1074-1080.
- [14] LI Y, ZHOU W, XIAO P, et al. The anti-oxidation behavior and infrared emissivity property of SiC/ZrSiO_4 - SiO_2 coating [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2014, 25(12):5433-5440.
- [15] ARATA K, TAKEUCHI N, YOSHINAKA M, et al. Fabrication and mechanical properties of continuously graded MoSi_2 - ZrO_2 (2Y) materials using wet-molding [J]. Materials Research Bulletin, 2010, 80(8):2168-2170.
- [16] FU Q, ZHANG J, ZHANG Z, et al. $\text{SiC-MoSi}_2/\text{ZrO}_2$ - MoSi_2 coating to protect C/C composites against oxidation [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(7): 2113-2117.
- [17] SIEGEL R, HOWELL J R. Thermal radiation heat transfer[M]. Hemisphere Pub. Corp., 1981.