

陶瓷前驱体基高温高辐射涂层制备及表征

李俊峰 卢 鹂 罗正平

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 以陶瓷前驱体树脂为成膜物,以过渡金属氧化物和硼化物为填料,采用空气喷涂工艺在镍基高温合金和 C/C 基材上制备出了高温散热性能好、抗热震性好的高温高辐射涂层,并用 DSC-TG、光学显微镜和风洞对涂层性能进行表征。结果表明:该涂层室温~827℃发射率达到 0.85~0.92,827℃~室温抗热震循环 20 次后涂层不剥离、不脱落;该涂层在 290 kW/m² 冷壁热流、300 s 时长的风洞考核条件下,可将镍基高温合金基材温度从 686℃降到 646℃,降温 40℃。

关键词 陶瓷前驱体,高温,高辐射涂层,发射率,风洞

中图分类号:V468

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.01.012

Preparation and Characterization of Ceramic Precursor Based High-Temperature High Emissivity Coatings

LI Junfeng LU Wu LUO Zhengping

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The high emissivity coatings on the nickel-based alloy and C/C composite, with good radiating ability and good thermal shock resistance ability, were prepared by air spray, using ceramic precursor resin as coating forming matter and transition metal oxides and borides as high emissivity fillers. The high emissivity coatings were characterized by DSC-TG, optical microscope, and wind tunnel. The emissivity of the high emissivity coating is 0.85 to 0.92 between room temperature and 827℃. The high emissivity coating has no spalling after thermal shock resistance measurement of 20 times between 827℃ and room temperature. The high emissivity coating on the nickel-based alloy can make the temperature of the nickel-based alloy decrease from 686 to 646℃, decreasing by 40℃.

Key words Ceramic precursor, High-temperature, High emissivity coating, Emissivity, Wind tunnel

0 引言

高温高辐射涂层是指高温下具有强红外辐射换热能力的涂层,其高温发射率一般不低于 0.80,具有良好辐射换热效果的高辐射涂层的发射率需要达到 0.85 以上。高温高辐射涂层具有厚度薄、质量轻、在高温条件下质量换热效益比高等优点,可以强化基材表面的辐射换热能力,在航空航天、干燥加热、环保建材等领域有着广泛应用^[1-4]。

国外耐高温高辐射涂层在航天领域应用历史已有近 50 年之久,尤其是在航天飞机上的成功应用,其在民用领域的应用也有 30 多年,结果表明高温高辐射涂层在热控、热防护、节能环保等领域具有非常重要作用^[5-10]。在新研制的可重复使用飞行器 X-

37B、高超声速飞行器 X-51 表面都采用了高辐射材料,这表明强化辐射散热是提高热防护能力的重要途径。同时,NASA 也将此类耐高温高辐射涂层向窑炉节能等民用领域推广,其与英国 FIC 公司合作,将其高辐射涂层应用到玻璃窑炉中,通过 3 年实验,结果表明其高辐射涂层可长期稳定地令窑炉节能 10%。目前,在 800~1 650℃,国外高辐射涂层的高温发射率在 0.85~0.92。

从二十世纪七八十年代,国内开始研究高温高辐射涂层,主要用于窑炉节能^[11-15]。由于航空航天领域的需求不足,国内高温高辐射涂层在航空航天领域的应用研究较少。近年来,新型高速飞行器的发展对高温高辐射涂层提出急切需求。同时,我国环境污染

收稿日期:2015-07-29

基金项目:国家自然科学基金(No. 51502069)

作者简介:李俊峰,1981 年出生,博士,高级工程师,主要从事热控材料及特种功能涂层研究工作。E-mail:jfli1227@126.com

非常严重,急需提高煤、天然气等一次能源利用效率来降低污染物排放。而高温高辐射涂层可用于钢铁、玻璃、水泥等高耗能重污染企业的窑炉上,提高窑炉能效,达到节能减排的目的。目前应用的高辐射涂层主要包括有机和无机高辐射涂层两类。有机高辐射涂层存在使用温度低的缺点,使用温度一般不超过400℃。而无机高辐射涂层虽然具有良好的耐高温能力,但其存在与基材热膨胀匹配性差、附着力差等问题。

本文以陶瓷前驱体树脂为成膜物,以过渡金属氧化物和硼化物为高辐射填料,在室温下采用空气喷涂工艺制备了一种高温高发射率且抗热震性能优良的高温高辐射涂层,研究了陶瓷前驱体树脂的耐热性,以及抗热震次数和风洞考核对该涂层微观结构和性能的影响,在电弧风洞条件下测试了该涂层的高温辐射散热能力和抗气动冲刷能力。

1 实验

高温高辐射涂层以硅系陶瓷前驱体树脂为成膜物,以过渡金属氧化物和硼化物为填料,按(成膜物+填料):溶剂=1:1的质量比将其混合并研磨均匀,制备出黏度合适的浆料。然后分别在100 mm×100 mm×5 mm的镍基高温合金和C/C基材上用空气喷涂工艺喷涂4次,制备出厚度为80~120 μm的涂层。将喷涂制成的涂层静置12 h,最后在烘箱中170℃固化2 h。涂层的表面形貌用光学显微镜(DM2500P, Leica, 德国)进行观察。其室温发射率用AE辐射计(Keithley 8009, 美国)进行表征,高温发射率按照GB/T 7287—2008测试。固化后的陶瓷前驱体树脂用同步热分析仪(STA 449 F3, Netzsch, Germany)分析。涂层的抗热震性实验方法为:将附着有涂层的样品放入827℃马弗炉中,保温30 min后,用坩埚钳将其从马弗炉中拿出,放在耐火砖上自然冷却至室温。按此方法共进行涂层抗热震性测试20次。电弧风洞测试的样品尺寸为100 mm×100 mm×5 mm,风洞状态是冷壁热流密度290 kW/m²,气流恢复焓1.81 MJ/kg。

2 结果与讨论

2.1 高辐射涂层抗热震性和发射率

图1给出了固化后陶瓷前驱体树脂的DSC-TG曲线。可以看出,在室温~400℃,该陶瓷前驱体树脂结构较为稳定,热失重只有1.55%。随着温度进一步升高,陶瓷前驱体树脂的热失重快速增加,转化为陶瓷相。热失重在1 000℃时达到最大,为18.53%。上述结果表明,该陶瓷前驱体树脂的陶瓷转化率达到81.47%。高陶瓷转化率有利于减少涂层在高温下的体积收缩,增加涂层的耐高温能力和抗热震性。

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016年 第1期

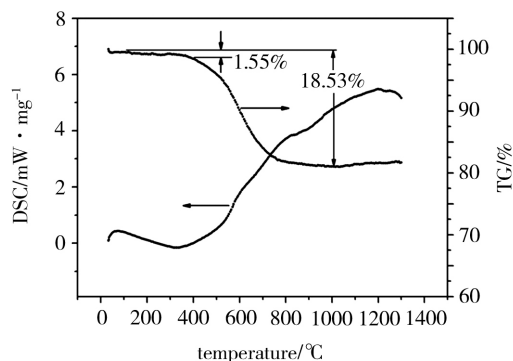


图1 固化后陶瓷前驱体树脂的DSC-TG曲线

Fig. 1 DSC-TG curves of the solidified ceramic precursor resin

图2是高温高辐射涂层抗热震性测试20次前后的形貌。可以看到,高辐射涂层经过20次827℃~室温的抗热震性测试后,从灰黑色变为灰白色,涂层依然保持完整,无剥落。这说明该高温高辐射涂层具有优良的耐高温和抗热震性能。

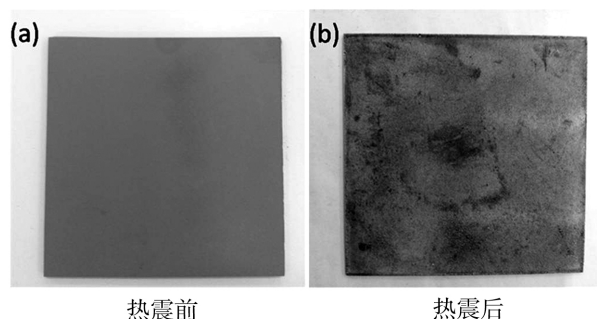


图2 高辐射涂层抗热震测试20次前后形貌

Fig. 2 Images of high emissivity coatings before and after thermal shock resistance of 20 times

图3是经过不同次数抗热震性测试后的高辐射涂层微观形貌。可以看到,经过1次抗热震测试后,涂层出现微裂纹,随着抗热震次数增加,涂层表面微裂纹宽度略有增加,裂纹边缘变白,这是涂层中硼化物氧化形成白色氧化硼所致。这也是涂层从灰黑色变为灰白色的原因。

表1是高温高辐射涂层在不同温度下的发射率。可以看到,未热震测试的高辐射涂层在25℃和827℃的发射率较高,分别为0.89和0.90,经过1次抗热震测试后,高辐射涂层在这两个温度的发射率增加,分别增加到0.92和0.91。与此相反,未热震测试的高辐射涂层在300℃和500℃的发射率相对较低,分别为0.88和0.86,经过1次抗热震测试后,高辐射涂层在这两个温度的发射率却略有下降,均为0.85。综合来看,该高温高辐射涂层具有优良的高温发射率,在300~827℃其发射率均不低于0.85,最高可达到0.91。

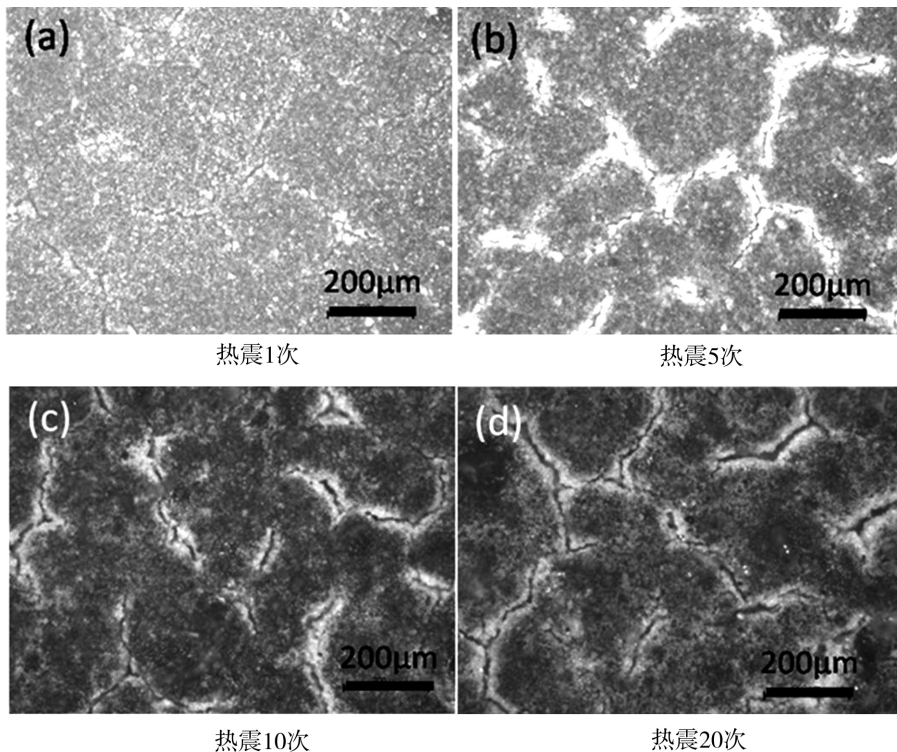


图3 不同抗热震测试次数后的高辐射涂层微观形貌

Fig. 3 Microstructures of the high emissivity coatings after different thermal shock resistance times

表1 不同温度下高辐射涂层的发射率

Tab. 1 Emissivity of the high emissivity coatings at different temperatures

| 测试温度 /°C | 涂层发射率 | |
|-------------|-------|----------|
| | 未热震 | 抗热震测试1次后 |
| 25 | 0.89 | 0.92 |
| 300 | 0.88 | 0.85 |
| 500 | 0.86 | 0.85 |
| 827 | 0.90 | 0.91 |

2.2 风洞条件下高辐射涂层的散热能力和结构变化

图4给出了高温高辐射涂层在风洞测试过程中的温度曲线。

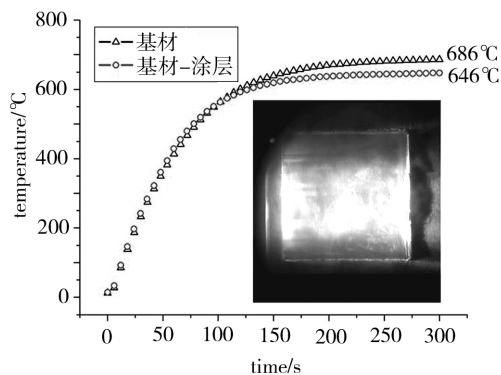


图4 高温高辐射涂层在风洞测试过程中的温度曲线,

Fig. 4 Temperature curves of high emissivity coating during the wind tunnel measurement

可以看到,在冷壁热流密度 290 kW/m^2 ,气流恢

复焔 1.81 MJ/kg 的风洞状态下,无高辐射涂层的镍基高温合金基材在 300 s 时的背面温度为 686°C ,相应的有高辐射涂层的镍基高温合金基材的背面温度为 646°C ,即高温高辐射涂层使基材温度降低了 40°C 。

图5给出了镍基高温合金基材和高温高辐射涂层在风洞考核前后的形貌、室温发射率和微观结构。可以看到,镍基高温合金基材在风洞实验前后由亮白色氧化成了黄褐色,但其室温发射率变化较小,从实验前的 0.26 增加到实验后的 0.30 。高温高辐射涂层由实验前的灰色变成了黄褐色,但其室温发射率变化较小,从实验前的 0.89 降到了实验后的 0.87 。微观形貌对比显示,风洞实验后高温高辐射涂层仍然致密完整。上述结果说明,该高温高辐射涂层具有稳定的辐射散热能力和抗气动冲刷能力。

图6给出了C/C基材上的高温高辐射涂层在风洞实验前后的形貌和室温发射率。可以看到,与镍基高温合金基材上的高温高辐射涂层类似,C/C基材上的高温高辐射涂层在风洞实验后也变成了黄褐色,其室温发射率同样从实验前的 0.89 降到了实验后的 0.87 ,微观形貌显示风洞实验后涂层致密完整,无裂纹、无剥落。结合之前的研究结果可知,该高温高辐射涂层在金属和C/C基材上均具有优良的高温辐射散热、耐高温和抗气动冲刷性能。

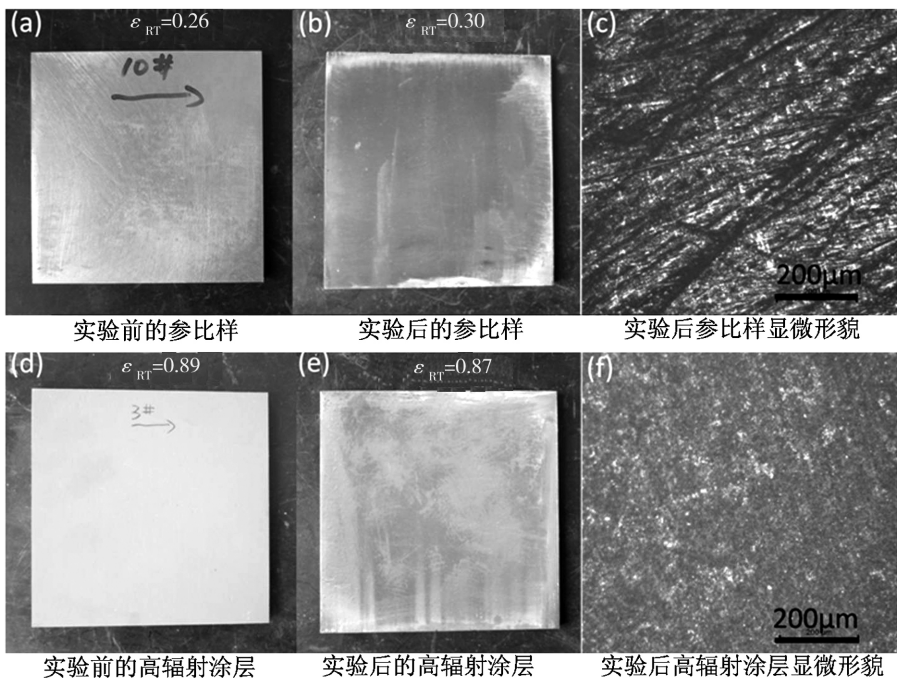


图5 高辐射涂层及其参比样在风洞实验前后的表面形貌和室温发射率

Fig. 5 Surface images and room-temperature emissivity of the high emissivity coatings and its reference sample before and after the wind tunnel measurement

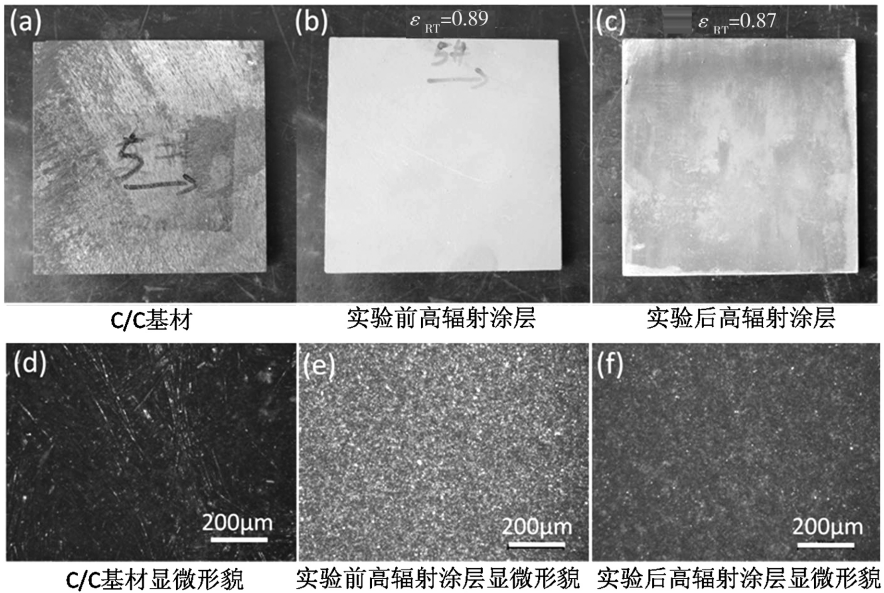


图6 C/C 基材上的高温高辐射涂层在风洞实验前后的形貌和室温发射率

Fig. 6 Surface images and room-temperature emissivity of the high emissivity coatings using cobalt oxide as filler before and after the wind tunnel measurement

3 结论

以高陶瓷转化率的硅系陶瓷前驱体树脂为成膜物,在镍基高温合金基材和 C/C 基材上均制备出了高温散热性能好、抗热震性优异的高温高辐射涂层。该涂层室温 $\sim 827^{\circ}\text{C}$ 发射率达到 0.85 ~ 0.92, 抗热震循环 20 次后涂层不剥离、不脱落。该涂层在 $290 \text{ kW}/\text{m}^2$ 冷壁热流、300 s 时长的风洞测试条件下可将宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第1 期

镍基高温合金基材温度从 686°C 降到 646°C , 降温 40°C 。该高温高辐射涂层在金属和 C/C 基材上均具有优良的高温辐射散热能力、耐高温能力和抗气动冲刷能力。

参考文献

[1] CHENG X D, DUAN W, CHEN W, et al. Infrared radiation coatings fabricated by plasma spray[J]. Journal of Ther-

mal Spray Technology, 2009, 18(3): 448-450. <http://link.springer.com/article/10.1007/s11666-009-9321-6>.

[2] COCKERAM B V, HOLLENBECK J L. The spectral emittance and long-term thermal stability of coatings for thermophotovoltaic (TPV) radiator applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 157:274-281. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897202001524>

[3] WU Y B, HE F, SUI C, et al. Synthesis of SiC coatings and evaluation of their emissivity[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(S3):275-277.

[4] 于洋, 于云, 张少宗. NiFe₂O₄ 红外高辐射涂层的制备及其热物理性能[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(6): 798-801. <http://www.jccsoc.com/Magazine/Show.aspx?ID=48268>. DOI: 10.7521/j.issn.0454-5648.2014.06.20.

[5] TANG H, SUN Q, YI C G, et al. High emissivity coatings on titanium alloy prepared by micro-arc oxidation for high temperature application[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(5): 2162-2168. <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10853-011-6017-3>.

[6] MEETHAM G. W, High-temperature materials — a general review[J]. Journal of Materials Science, 1991, 26(4): 853-860. <http://link.springer.com/article/10.1007%2FbF00576759>.

[7] BIRD R K, WALLACE T A, SANKARAN S N. Development of protective coatings for high-temperature metallic materials[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2004, 41(2): 213-220. <http://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/1.9191?journalCode=jsr>. DOI: 10.2514/1.9191.

[8] CHAUHAN D V, MISRA S N, SHUKLA R N. Synthesis of high emissivity coating for ceramic substrate towards energy conservation [J]. International Journal of Scientific Engineering

and Technology, 2012, 1(3): 36-40. http://theses32-kk.lib.helsinki.fi/bitstream/handle/10024/68251/Hurri_Tuomo.pdf?sequence=1.

[9] JIANG X, SOLTANI M, MISHKINIS D. Development of La_{1-x}Sr_xMnO₃ thermochromic coating for smart spacecraft thermal radiator application [C] //10th ISMSE & THE 8th ICPMSE Collioure, France, 2006(616): 6. <http://www.linknovate.com/publication/development-of-la1-xsrxmno3-thermochromic-coating-for-smart-spacecraft-thermal-radiator-application-321315/>.

[10] PIDAN S, AUWETER-KURTZ M, HERDRICH G, et al. Recombination coefficients and spectral emissivity of silicon carbide-based thermal protection materials[J]. Journal of Thermal Physics and Heat Transfer, 2005, 19(4): 566-571. <http://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/1.12814>.

[11] 冯胜山, 鲁晓勇, 许顺红. 高温红外辐射节能涂料的研究现状与发展趋势[J]. 工业加热, 2007, 36(1): 10-15. DOI:10.3969/j.issn.1002-1639.2007.01.003.

[12] 陆磊, 樊希安, 胡晓明, 等. 高抗热震性红外辐射节能涂层的制备与性能研究[J]. 红外技术, 2014, 36(2): 156-161. DOI:10.11846/j.issn.1001-8891.201402014.

[13] 于宁, 朱丽娟. 高反射红外辐射涂料的制备与性能[J]. 沈阳理工大学学报, 2010, 29(6): 63-66. DOI:10.3969/j.issn.1003-1251.2010.06.017.

[14] 曹淑红, 樊子源, 张肖璐, 等. 铁铬系高温红外辐射涂料的制备及性能[J]. 2011, 28(2): 196-200. <http://www.cnki.com.cn/Article/CJFDTotol-FUHE201102035.htm>.

[15] 马刘宝, 朱靖. 红外辐射涂料的研究与发展趋势[J]. 表面技术, 2007, 36(1): 68-70. DOI:10.3969/j.issn.1001-3660.2007.01.024.