

# 陶瓷前驱体基防潮涂层制备及其性能表征

李俊峰 卢 鹄 罗正平 赵立波 金 珂

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

**文 摘** 以全氢硅氮烷树脂为成膜物,以纳米  $\text{SiO}_2$  为填料,在石英织物表面制备出了防潮性能优良的陶瓷前驱体基防潮涂层。采用 SEM、EDS、IR、DSC-TG 等研究了防潮涂层在固化和高温加热过程中的结构变化,测试了其防潮性能。结果表明,在  $40^\circ\text{C}$ 、95% 湿度环境下放置 24 h,该防潮涂层可将石英织物的吸潮率从 11.71% 降到 0.31%,且涂层主要组分与石英织物基材组分一致,因而其无线电波透过能力与石英织物基材相近。

**关键词** 陶瓷前驱体,防潮,涂层,吸潮率

中图分类号:V468

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.02.004

## Preparation and Characterization of Ceramic Precursor Based Moisture-Resistance Coating

LI Junfeng LU Wu LUO Zhengping ZHAO Libo JIN Ke

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

**Abstract** The moisture-resistance coating was fabricated on the silica fabric composite using perhydropolysilazane and nano-silica as starting materials. The structural revolution of the moisture-resistance coating in the solidifying and high-temperature heating processes was studied by SEM, EDS, IR, DSC-TG. It is found that the moisture-absorption percentage of the silica fabric composite at the temperature of  $40^\circ\text{C}$  and humidity of 95% for 24 h decreased from 11.71% to 0.31% due to the moisture-resistance coating. The radio wave transmissivity of the moisture-resistance coating is close to that of the silica fabric composite due to its similar constituents to the silica fabric composite.

**Key words** Ceramic precursor, Moisture-resistance, Coating, Moisture-absorption percentage

### 0 引言

航天飞行器的通信窗口是飞行器控制系统的重要组成部分,而且其工作环境通常非常恶劣,面临高温、振动、潮湿等环境考验。目前航天飞行器的通信窗口材料主要为石英织物和多孔氮化硅等多孔材料,它们具有优良的无线电波透过性能、抗烧蚀、抗热震、耐高温等性能。但是由于多孔材料比表面积大,因而这些通信窗口材料存在严重吸潮问题。由于水的介电常数和介电损耗很大,通信窗口材料吸潮使得窗口对无线电波的透过能力大大下降,严重影响其通信能力。所以需要在这些多孔材料表面制备防潮涂层,在不显著增加重量条件下实现其防潮。

目前,应用于通信窗口材料的涂层体系主要包括有机涂层体系和无机涂层体系。有机涂层体系主要有有机硅树脂体系、氟树脂体系、聚苯硫醚体系以及

聚偏氟乙烯等<sup>[1-5]</sup>。上述树脂体系在常温下均具有良好的防潮性能,在  $40^\circ\text{C}$ 、95% 湿度条件下,其 24 h 的吸潮率均可达到  $\leq 0.5\text{wt}\%$  的水平。有机涂层体系优点是涂层制备工艺简单,缺点是这些涂层碳含量高,在高温下均会碳化。由于碳具有较强的无线电波吸收能力,因而碳化后的涂层无线电波透过能力会明显下降,显著降低其通信能力。无机涂层体系主要为低介电的陶瓷涂层,其优点是涂层致密、防潮效果好,缺点是制备工艺复杂,需要高温烧结,使其大面积应用受到较大限制<sup>[6]</sup>。王树彬等以氧化钙、氧化硅和氧化硼为原料,通过  $1200^\circ\text{C}$  高温烧结,在多孔氮化硅表面制备了陶瓷防潮涂层,使多孔氮化硅的吸潮率降低了 90.99% ~ 96.97%<sup>[7]</sup>。

航天飞行器高速飞行中经历高温环境,会发生碳化的有机涂层体系不适合用作这种需要高温工作或

收稿日期:2015-09-20

基金项目:国家自然科学基金(项目批准号: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。E-mail:jfli1227@126.com

经历高温环境的通信窗口的防潮涂层。而无机涂层体系制备工艺条件苛刻。因此,需要一种制备工艺简单且高温下不碳化的防潮涂层材料,保证通信窗口在整个飞行过程中均能正常工作。

本文以全氢硅氮烷和纳米  $\text{SiO}_2$  为原料制备出防潮涂料,采用简单刷涂工艺在石英织物表面制备出防潮涂层,研究了涂层固化和高温加热过程中的结构变化,测试了涂层的防潮性能。

## 1 实验

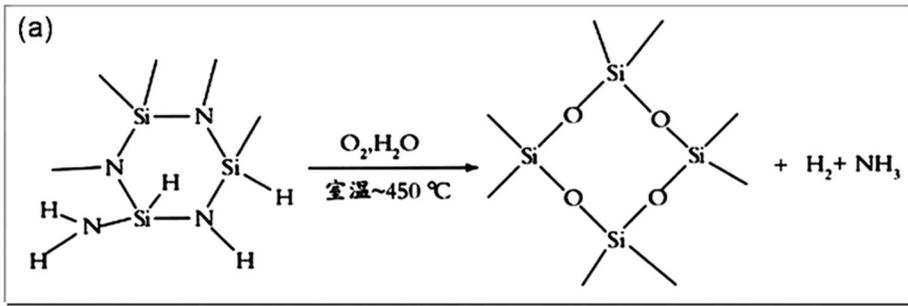
陶瓷前驱体基防潮涂层以全氢硅氮烷树脂为成膜物,以纳米  $\text{SiO}_2$  为填料,按树脂:填料=4:1 的质量比将其混合并研磨均匀。然后分别在  $140\text{ mm}\times 15\text{ mm}\times 5\text{ mm}$  的石英织物基材上刷涂,每两次刷涂之间,涂层室温表干 5 min 后, $120^\circ\text{C}$  加热 20 min,涂层

全部刷涂完毕后在  $120^\circ\text{C}$  加热 3 h,制备出厚度为  $250\sim 300\ \mu\text{m}$  的防潮涂层。将固化后的防潮涂层在马弗炉中  $500^\circ\text{C}$  加热 1 h。

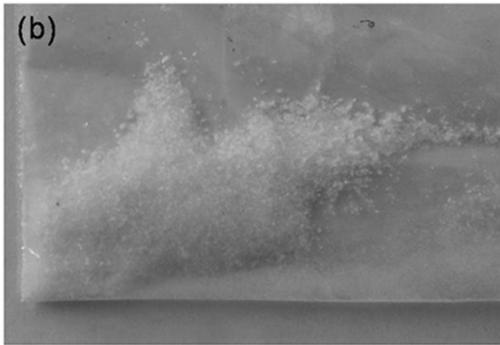
防潮涂层的表面形貌用光学显微镜 (DM2500P, Leica, 德国) 进行观察。固化后的陶瓷前驱体树脂用同步热分析仪 (STA 449 F3, Netzsch, 德国) 分析。用红外光谱仪 (FTS3000, 美国) 测试了固化的防潮涂层的红外光谱。用扫描电子显微镜 (SEM, SS-550, 日本) 附带的 X 射线能谱 (EDS) 分析了防潮涂层的组分。防潮涂层的吸潮率是在湿热箱中测试,测试条件为温度  $40^\circ\text{C}$ 、湿度 95%、时间 24 h。

## 2 结果与讨论

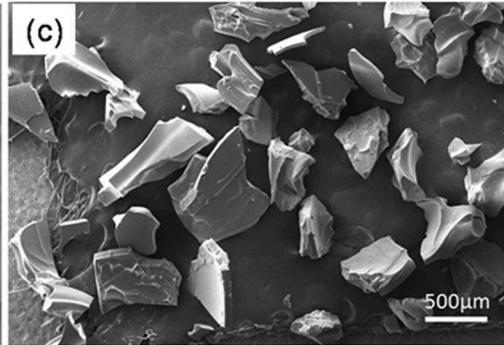
图 1 给出了全氢硅氮烷树脂室温固化机理示意图及用其制备的防潮涂层的固化后形貌。



(a) 固化机理



(b) 光学形貌



(c) SEM形貌

图 1 全氢硅氮烷树脂固化机理示意图以及用其制备的防潮涂料固化后形貌

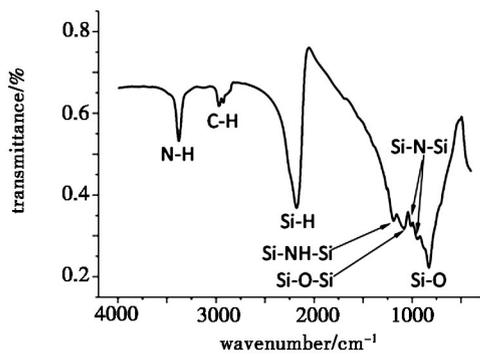
Fig.1 Schematic diagram of solidified mechanism of perhydropoly silazane and the morphologies of its solidified moisture-resistance coating

从图 1(a) 可以看出,在有氧气和水存在的条件下,全氢硅氮烷树脂可在室温或加热条件下转化为氧化硅。通过固化后的防潮涂层材料的光学照片和 SEM 照片形貌知道,固化后的防潮涂层材料为白色致密固体。

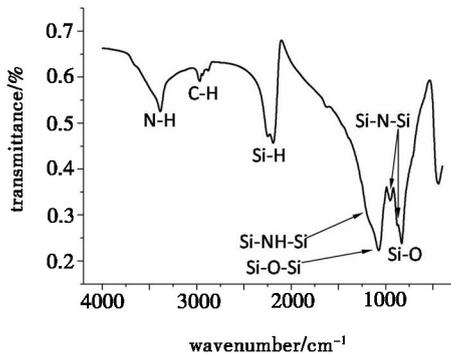
图 2 给出的是室温下分别固化 3 和 15 d 的防潮涂层材料的红外光谱。可以看到,随着固化时间增加,涂层材料固化物中的 N—H、Si—H、Si—NH—Si、Si—N—Si 等谱带强度明显降低,而 Si—O—Si 谱带显著增强,这表明随着固化时间增加,涂层材料中的

全氢硅氮烷固化程度不断增加。Si—O、C—H 谱带强度变化较小,这是由于这两个谱带分别来自于填料纳米  $\text{SiO}_2$  以及全氢硅氮烷树脂中的有机固化剂,它们不参与固化反应。

图 3 是室温下固化 15 d 的防潮涂层材料的 DSC—TG 曲线。可以看到,从室温  $\sim 1\ 500^\circ\text{C}$  的升温过程中,该涂层材料的失重只有 12.43%,即该涂层材料的残重率达到 87.57%,这有利于减小涂层在高温下的开裂和剥落,提高涂层在高温下的结构稳定性。



(a) 固化 3 d



(b) 固化 15 d

图2 室温下固化时间不同的防潮涂层的红外光谱,  
Fig.2 IR of the moisture-resistance coating solidified at different time at room temperature

图4给出了石英织物基材形貌。光学照片显示石英织物表面较为光滑,但其显微照片显示石英织物纤维之间会存在孔隙,这导致其在潮湿环境中易吸潮。将石英织物试样在温度40℃、湿度95%环境下放置24 h,其吸潮率达到11.71%,如表1所示。通过多次涂覆固化工艺,在石英织物表面制备厚度250~300 μm的防潮涂层后,在上述温湿度条件下的其吸潮率降到了0.31%,如表1所示,即该防潮涂层具有优异的防潮效果。

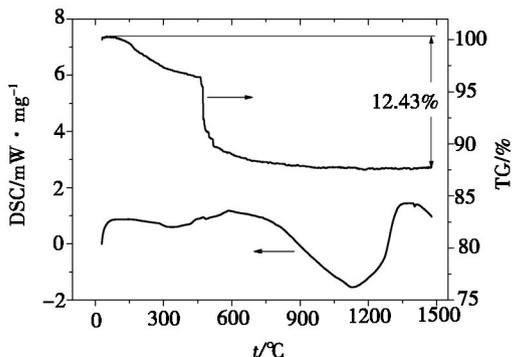
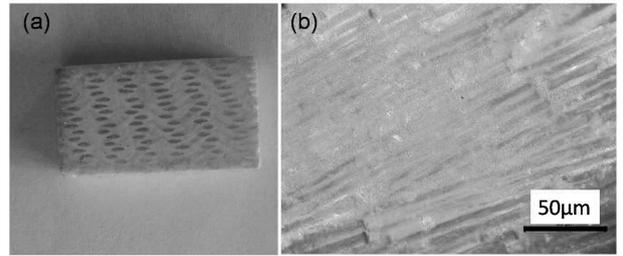


图3 防潮涂层的DSC-TG曲线

Fig.3 DSC-TG curves of moisture-resistance coating

图5为防潮涂层在防潮性能测试前后的形貌。可以看到,测试前涂层表面致密完整,涂层表层局部有缩孔。测试后涂层整体依然致密完整,表层局部缩孔略

有增大,这可能是由于涂层测试前固化不充分,导致测试过程中涂层在水的作用下进一步固化收缩所致。结合表1中该涂层的防潮效果来看,这一缩孔现象不影响涂层防潮性能,该涂层仍然具有良好的防潮能力。



(a) 光学照片

(b) 光学显微形貌

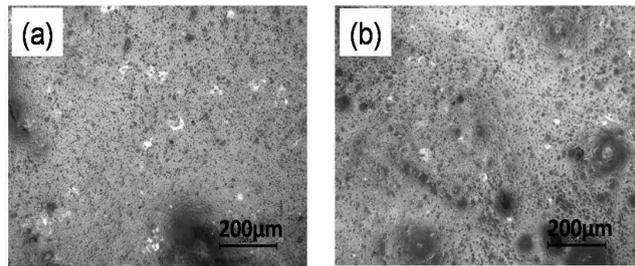
图4 石英织物基材形貌,

Fig.4 Morphology of silica fabric composite

表1 防潮涂层24 h吸潮率

Tab.1 Moisture-absorption percentage of the moisture-resistance coating for 24 h

涂层厚度/μm	温湿度条件	吸潮率/%
0	温度40℃,湿度95%	11.71
250~300	温度40℃,湿度95%	0.31



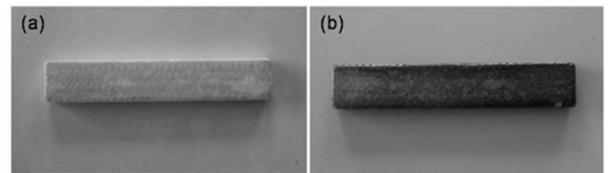
(a) 测试前

(b) 测试后

图5 防潮涂层在防潮性能测试前后的形貌

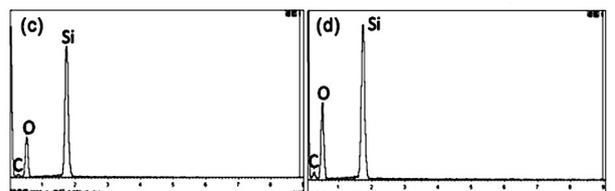
Fig.5 Morphology of moisture-resistance coating before and after moisture-absorption percentage measurement

图6给出了防潮涂层在500℃加热前后形貌及其组分分析结果。



(a) 加热前

(b) 加热后



(c) 加热前EDS

(d) 加热后EDS

图6 防潮涂层在500℃加热前后形貌及其组分分析,

Fig.6 Images and constituents of the moisture-resistance coating before and after heating at 500°C

(下转第38页)