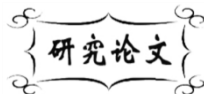


中图分类号: TB175
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2023) 05-0431-11
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2023.05.006



陶瓷纤维织物表面 TaSi₂-SiC 高发射率涂层的制备及性能研究

高琪超, 郭安然, 杜海燕, 刘家臣

天津大学材料科学与工程学院先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室, 天津 300072

摘要: 陶瓷纤维柔性隔热毡表面红外辐射能力较弱并且长时间在高温环境下服役纤维易发生析晶失效。针对上述问题, 本文在柔性隔热毡表面制备了双组分 TaSi₂-SiC 高发射率涂层, 以提高隔热毡的耐温性能。相较于单组分的 SiC 涂层而言, 室温下的双组分 TaSi₂-SiC 涂层表面结构连续且均匀, 并且 TaSi₂ 的引入有利于促进涂层高温烧结, 提高涂层表面的致密性, 阻挡外界热量进入纤维基体内部。双组分 T3S1 (发射剂 TaSi₂:SiC 质量比为 3:1) 涂层纤维织物经 1100°C 热处理后仍有较高的拉伸强度约为 85MPa, 相较于同等条件下的纤维裸布高出 19%。此外, 涂层中 TaSi₂ 与 SiC 形成协同机制, 促进了短波段的红外吸收, 明显提高了纤维织物在 2~6μm 短波段的发射率, T3S1 双组分涂层纤维织物在此波长范围内的发射率高达 0.955。

关键词: 陶瓷纤维织物; 高发射率涂层; TaSi₂; 力学性能

Preparation and Properties of TaSi₂-SiC High Emissivity Coating on Ceramic Fiber Fabric

GAO Qi-Chao, GUO An-Ran, DU Hai-Yan, LIU Jia-Chen

School of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin, 300072, China

Abstract: The infrared radiation ability of ceramic fiber flexible insulated mat was weak and the fibers was prone to crystallization failure when it was served at high temperature for a long time. To solve the above problems, a double-component TaSi₂-SiC high emissivity coating was prepared on

收稿日期: 2023-04-10

收到修改稿日期: 2023-08-08

第一作者: 高琪超(1997-), 男, 河南濮阳人, 硕士研究生。E-mail: gqc@tju.edu.cn。

通信作者: 刘家臣(1965-), 男, 河北沧州人, 博士研究生。E-mail: jcliu@tju.edu.cn。

the surface of the flexible thermal insulation felt in order to improve its temperature resistance. Compared with the single-component SiC coating, the surface structure of double-component TaSi₂-SiC coating at room temperature was continuous and uniform, and the introduction of TaSi₂ was beneficial to promote the sintering of the coating at high temperature, improve the density of the coating surface, and prevent the heat from entering the fiber matrix. When the mass ratio of the emittance was TaSi₂:SiC=3:1, the tensile strength of the T3S1-coated fiber fabric after heat treatment at 1100 °C was about 85 MPa, 19% higher than that of the fiber bare fabric under the same condition. In addition, a synergistic mechanism between TaSi₂ and SiC was formed in the coating, which promoted the infrared absorption of the short-wave band, and significantly improved the emissivity of the fiber fabric at 2~6 μm short wavelength range. The emissivity of the fiber fabric with T3S1 double-component coating was up to 0.955 in this wavelength range.

Keywords: Ceramic fiber fabric; High emissivity coating; TaSi₂; Mechanical property

航天飞行器在往返于天空和地面的过程中会经历较为恶劣的气动加热环境, 导致飞行器表面集聚大量热量, 因此必须在飞行器表面安装可重复使用的热防护系统 (RTPS)^[1-4], 以将飞行器内部温度控制在可接受的范围内^[5]。其中柔性纤维隔热毡^[6, 7]作为热防护系统的重要组成部分之一被广泛应用于飞行器的背风面, 它是由氧化铝纤维织物包裹石英纤维棉, 并经氧化铝纤维线缝制而成的一种具有棉被状结构的隔热密封材料^[8]。虽然柔性纤维隔热毡表面的氧化铝纤维织物 (AFF) 具有较好的耐温性能, 在 1200 °C 下仍能具有一定的力学强度, 但是纤维织物表面发射率较低, 在高温下长时间工作时容易发生析晶失效现象, 这严重限制了隔热毡在航空航天领域使用时的稳定性和可重用性^[9, 10]。因此, 在氧化铝纤维织物表面制备高发射率涂层^[11], 通过红外热辐射作用将表面热量辐射回大气中, 并降低织物表面温度^[12], 这对提高柔性隔热毡的使用寿命有着至关重要的意义。

迄今为止, 国内外有关在刚性隔热瓦上高发射率涂层的制备已被多次研究和报道^[13, 14], 但在柔性纤维织物上高发射率涂层的制备尚未得到深入研究^[15, 16]。国内在最近的研究中, 利用溶胶凝胶法在纤维织物表面制备了多种免烧型溶胶基涂层。通过添加 SiC 颗粒/晶须/纤维增强材料^[17]、制备双组分 ZrB₂-SiC 涂层^[18]、SiC-ZrO₂ 双层涂层^[19]以及引入聚酰亚胺中间层^[20]等方法既提高了纤维织物表面发射率又保持了涂层纤维织物的柔韧性。但是注意到在高温下, 由于粘结剂粉化涂层与织物的结合强度明显降低, 导致涂层剥落。因此, 纤维织物上的涂层除了具有高发射率的特性外, 涂层与基体间应始终保持良好的结合状态, 以减少由于部分粘结剂在高温下失效而导致涂层脱落^[21]。涂层还应能够耐住高温的侵蚀, 并且在温度急剧变化期间能够重复使用^[22, 23]。此外, 涂层还应具有优异的抗氧化性能, 使其在高温下使用时仍能保持较高的发射率^[24-26]。单组分涂层很难表现出这些综合性能。因此, 通过合理设计并优化涂层组分, 制备双组分或多组分高发射率涂层可能是满足上述综合需求的有效途径, 以此来提高柔性陶瓷纤维基体的耐温性能。

本文以氧化铝纤维织物 (AFF) 为基体, 在中性铝溶胶中加入发射剂 TaSi₂ 和 SiC, 采用喷涂法在氧化铝纤维基体表面制备了不同组分的 TaSi₂-SiC 高发射率涂层。对比分析了不同发射剂质量比的 TaSi₂-SiC 涂层经不同温度煅烧后的微观形貌。采用拉拔实验测试了不同温度煅烧后各组分涂层织物的拉伸强度和结合强度, 对比了不同组分涂层对纤维织物力学性能的影响, 并结合不同涂层物相组

成研究了涂层织物高温下拉伸断裂机理。此外，在室温下还对不同涂层织物样品的发射率强度进行了测试，分析不同发射剂配比对 TaSi₂-SiC 涂层的红外辐射能力的影响。

1 实验

1.1 基体材料

本文中高发射率涂层系列实验用到的柔性纤维布基体为市售的氧化铝纤维布（湖北菲利华石英玻璃股份有限公司），采取机械编织的编织方式，纤维布厚度约为 0.40 ± 0.01 mm，平纹编织结构，单件氧化铝纤维布尺寸约为 100 cm，经纬密度为 20×20 根/cm。

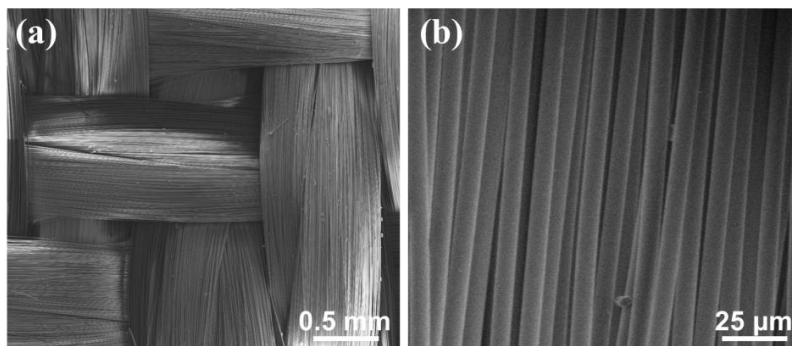


图 1 氧化铝纤维织物表面形貌

Fig.1 Surface morphology of raw alumina fiber fabric

1.2 涂层的制备

本节实验以自制的中性铝溶胶为粘结剂，TaSi₂ 和 SiC 为发射剂，采用喷涂法在柔性氧化铝纤维织物表面制备了不同配比的 TaSi₂-SiC 系列涂层。涂层的制备过程如下：本试验分别设置五种不同发射剂配比的涂层浆料，并将其分别命名为 T0S4 涂层、T1S3 涂层，T2S2 涂层，T3S1 涂层，T4S0 涂层（如表 1）。将不同质量比的 TaSi₂/SiC 混合粉末和铝溶胶以固液比 1: 1 置于球磨罐中进行混合，并加入适量的聚丙烯酰胺和正辛醇分别作为分散剂和消泡剂，以 200 r/min 的转速在行星式球磨机中球磨 1 h，得到混合均匀的涂层浆料。随后将制得的涂层浆料采用喷涂法在氧化铝纤维织物表面喷涂 2~3 次，得到表面平整的涂层。最后将得到的湿涂层先在 80 ℃ 的干燥箱中干燥 2 h，随后置于室温下自然干燥 12 h，最终得到带有涂层的纤维织物样品。

表 1 不同质量比的涂层浆料

Table 1 Coating slurry with different mass ratio

浆料名称	TaSi ₂ : SiC (wt.%)
T0S4	0:4
T1S3	1:3
T2S2	2:2
T3S1	3:1
T4S0	4:0

1.3 涂层的表征

本实验利用扫描电子显微镜 (Sigma 300, 德国 Zeiss 公司) 对氧化铝纤维布和涂层经不同温度热处理后的表面微观形貌进行测试和表征, 采用日本 Rigaku 公司生产的型号为 D/Max-2500 的 X 射线衍射仪对涂层样品的物相成分进行分析, 采用电子万能试验机 (LD24.204, 中国力试 (上海) 仪器有限公司) 对涂覆有高发射率涂层的氧化铝纤维布的拉伸强度和结合强度进行测试, 涂层的半球发射率由渤海大学光电检测技术研究所依据 ASTM E307-72 (2014) 标准, 使用红外光谱仪进行测试。

2 结果与讨论

2.1 $\text{TaSi}_2\text{-SiC}$ 涂层纤维织物的微观形貌分析

图 2、图 3、图 4 为不同组分的 $\text{TaSi}_2\text{-SiC}$ 涂层经室温干燥以及 900 $^{\circ}\text{C}$ 、1100 $^{\circ}\text{C}$ 、1200 $^{\circ}\text{C}$ 高温煅烧 1 h 后的表面形貌。其中 T0S4 涂层的发射剂质量比为 $\text{TaSi}_2\text{:SiC}=0\text{:}4$, 也可称为单组分 SiC 涂层, 且 SiC 为微米级颗粒, 粒径较小约为 2~5 μm 。从图中 2 (a) 可以看出室温下该涂层表面较为连续平整, 但是表面还存在有微小的裂纹和孔隙。涂层内部的铝溶胶在干燥脱水过程中, 溶剂发生挥发, 并产生一定的毛细管力, 涂层内部产生张应力, 导致涂层表面裂纹进一步延伸和开裂^[65]。随着煅烧温度的升高, 当热处理温度达到 1100 $^{\circ}\text{C}$ 时, 部分铝溶胶转变为无定形氧化铝粉末, 导致涂层与纤维布结合力变弱, 有部分纤维裸露出来。

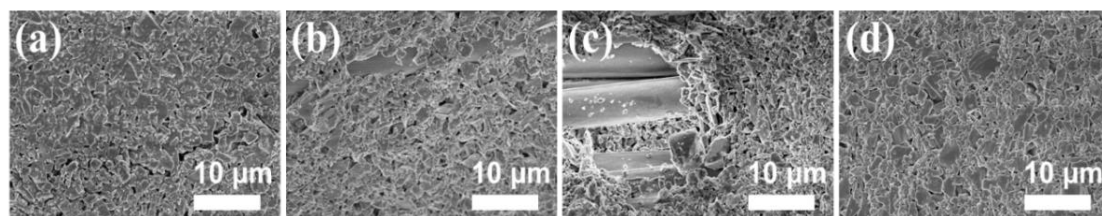


图 2 经不同温度煅烧后 T0S4 单组分 SiC 高发射率涂层的表面微观形貌(a)室温; (b)900 $^{\circ}\text{C}$; (c)1100 $^{\circ}\text{C}$; (d)1200 $^{\circ}\text{C}$

Fig.2 Surface morphology of T0S4 single component SiC high emissivity coating after calcination at different temperatures (a) Room temperature; (b) 900 $^{\circ}\text{C}$; (C) 1100 $^{\circ}\text{C}$; (d) 1200 $^{\circ}\text{C}$

随着粒径较大的微米级 TaSi_2 粉末引入, 室温下其他双组分涂层 (如 $\text{TaSi}_2\text{:SiC}=1\text{:}3$ 的 T1S3 涂层, $\text{TaSi}_2\text{:SiC}=2\text{:}2$ 的 T2S2 涂层和 $\text{TaSi}_2\text{:SiC}=3\text{:}1$ 的 T3S1 涂层) 中较大的孔隙被填补平整, 涂层颗粒堆积更为紧密, 如图 3 (a) 图 3 (e) 图 3 (i)。从图 3 (b)、图 3 (f)、图 3 (j) 中可以看出, 经 900 $^{\circ}\text{C}$ 高温煅烧后不同组分涂层内部的 TaSi_2 发生不同程度氧化生成 SiO_2 , 并且在涂层表面形成熔融的 SiO_2 , 使得涂层表面变得更为致密。但是由于发射剂 TaSi_2 氧化反应产生的体积膨胀会导致涂层出现较大裂纹 (图 3 (f))。随着煅烧温度的进一步升高至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 时, 涂层表面气孔逐渐消失, 致密程度得到进一步提高。因此 TaSi_2 粉末引入能在高温下促进涂层发生局部烧结, 封闭较大气孔, 并保证涂层与纤维织物有着良好的结合强度, 进而提高纤维织物的耐温性能。

图 4 为 T4S0 单组分 TaSi_2 涂层经不同温度煅烧后的表面微观形貌。由于涂层内部的 TaSi_2 颗粒

粒径较大, 因此室温干燥后的涂层表面较为凹凸不平, 并且纤维织物表面的涂层颗粒发生团聚, 无法形成连续的涂层结构。当煅烧温度为 900 °C 时, TaSi_2 颗粒周围失去小粒径的 SiC 颗粒的包围保护作用, 会在高温环境下发生剧烈氧化, 导致涂层在纤维布上的附着力变差, 脱落较为严重, 能明显看到裸露的纤维, 如图 4 (b)。T4S0 单组分 TaSi_2 涂层经 1100 °C 高温煅烧后其内部铝溶胶开始粉化形成氧化铝颗粒, 导致涂层与基体的结合性能进一步弱化, 涂层表面变得更为粗糙, 涂层出现大范围的脱落, 使得高温环境中的纤维束直接暴露在高温热流中, 涂层的保护机制完全失效。

因此, 单组分高发射率涂层很难满足纤维织物在高温环境下服役的各种需求, 双组分复合涂层能形成互补机制对于提高涂层抗氧化性能及基体构件的防隔热性能表现出巨大的应用前景。

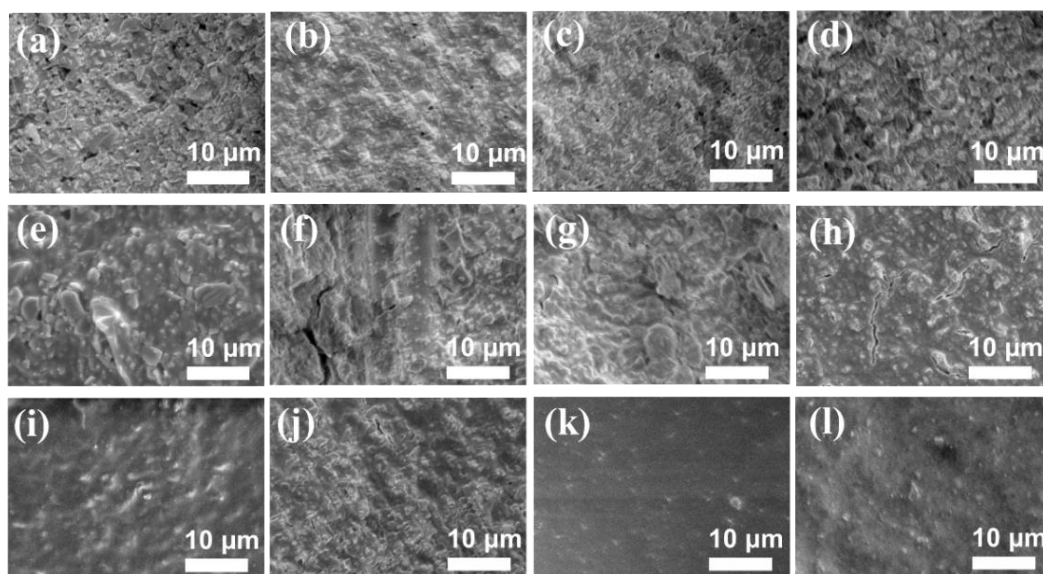


图 3 经不同温度煅烧后不同组分 TaSi_2 - SiC 高发射率涂层的表面微观形貌(a)、(e)、(i): 室温 T1S3、T2S2、T3S1 涂层, (b)、(f)、(j): 900 °C T1S3、T2S2、T3S1 涂层, (c)、(g)、(k): 1100 °C T1S3、T2S2、T3S1 涂层, (d)、(h)、(l): 1200 °C T1S3、T2S2、T3S1 涂层

Fig.3 Surface micromorphologies of different components of TaSi_2 - SiC high emissivity coatings after calcination at different temperatures (a), (e), (i): RT, T1S3, T2S2, T3S1 coating. (b), (f), (j): 900 °C, T1S3, T2S2, T3S1 coating. (c), (g), (k): 1100 °C, T1S3, T2S2, T3S1 coating. (d), (h), (l): 1200 °C, T1S3, T2S2, T3S1 coating

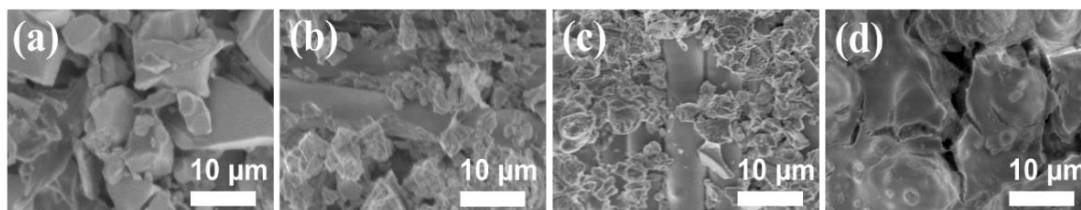


图 4 不同温度热处理后 T4S0 单组分双层 TaSi_2 高发射率涂层表面微观形貌(a)室温; (b)900 °C; (c)1100 °C; (d)1200 °C

Fig.4 Surface morphology of T4S0 single-component bilayer TaSi_2 high emissivity coating after calcination at different temperatures (a) Room temperature, (b) 900 °C, (C) 1100 °C, (d) 1200 °C

2.2 TaSi_2 - SiC 涂层纤维织物的物相组成分析

为了分析涂层经高温煅烧后的物相成分变化, 我们分别对不同组分涂层织物试样进行 XRD 测试,

结果如图 5 所示。由于 SiC 在高温下具有良好的抗氧化性, 煅烧后的单组分 SiC 涂层中的 SiC 表面形成一层较为致密的 SiO₂ 膜, 并未有其他物相生成, 因此单组分 SiC 涂层的 XRD 图谱并未列出。

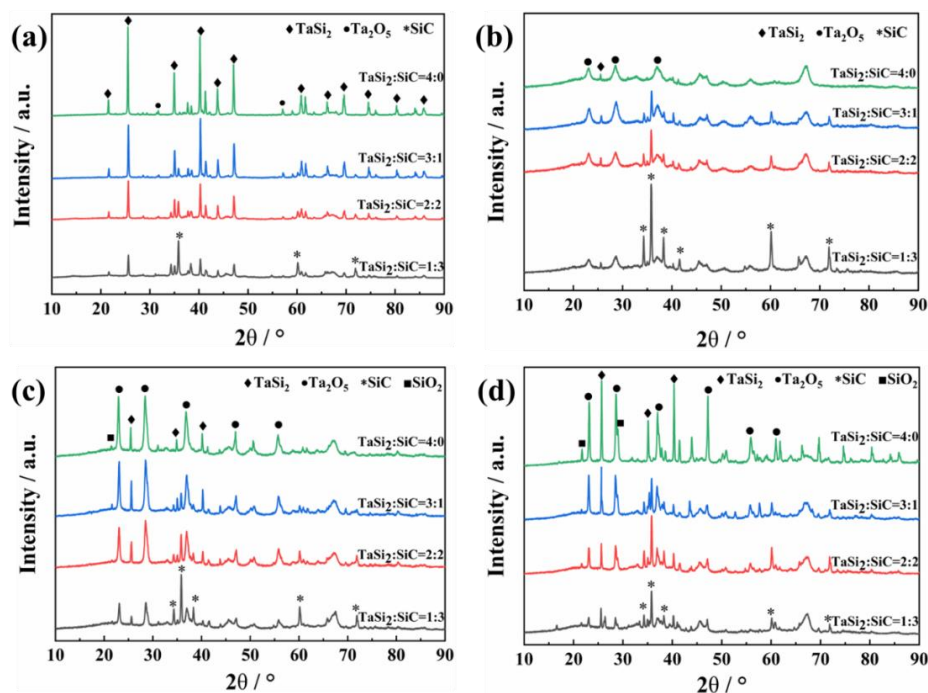


图 5 经不同温度热处理后各组份高发射率涂层的 XRD 图谱(a)室温; (b)900 °C; (c)1100 °C; (d)1200 °C
Fig.5 XRD patterns of each component of high emissivity coating after calcination at different temperatures (a) Room temperature; (b) 900 °C; (C) 1100 °C; (d) 1200 °C

从图 5(a)中可以看出, 室温情况下各组份涂层的主要物相成分为 TaSi₂ 或 SiC 以及少量的 Ta₂O₅, 其中 Ta₂O₅ 为 TaSi₂ 原料中较为常见的杂质。当煅烧温度为 900 °C 时, 各组份涂层中 TaSi₂ 衍射峰强度较低且均出现了 Ta₂O₅ 的衍射峰, 说明此时发射剂 TaSi₂ 的氧化较为严重。当热处理温度为 1100 °C 时, 各组份涂层内部分的 TaSi₂ 发生不同程度氧化, 其中 T3S1 涂层中仍能检测到具有较高强度的 TaSi₂ 衍射峰, 我们推测这是因为双组分涂层中具有较小粒径的微米 SiC 颗粒均匀分布在较大粒径的 TaSi₂ 颗粒周围, 这在一定程度上阻碍了高温下 O₂ 与 TaSi₂ 的直接接触, 因此氧化反应变缓。然而 T4S0 单组分 TaSi₂ 涂层中检测到微弱的 TaSi₂ 衍射峰, 主要是由于高温环境下一部分 TaSi₂ 氧化后发生了脱落造成涂层内部物质大部分裸露在空气中进而加剧了发射剂的氧化。图 5 (d) 所示为各组份涂层经 1200 °C 煅烧后的物相谱图, 从图中可以看出, T4S0 涂层和 T3S1 涂层均检测到高强度的 TaSi₂ 衍射峰, 此时涂层 XRD 图谱中还出现了方石英晶相。我们推测主要是在高温下部分 TaSi₂ 发生氧化生成的 SiO₂ 析出了方石英相并且发生熔融覆盖 TaSi₂ 表面形成了致密的保护膜。该 SiO₂ 膜可以在一定程度上提高涂层内部 TaSi₂ 的高温抗氧化性能。

2.3 TaSi₂-SiC 涂层纤维织物的力学性能

将氧化铝纤维织物以及涂层纤维织物在不同温度下煅烧 1 h 后, 进行了拉伸强度测试, 试验结果如图 6 所示。在室温下涂覆有不同组分 TaSi₂-SiC 涂层的纤维织物拉伸强度均不同程度高于同等条

件下未涂覆涂层的纤维织物拉伸强度, 这是由于铝溶胶经凝胶后产生的内聚力和粘结力使氧化铝纤维之间彼此粘附, 溶胶层提高了纤维与涂层界面处应力传递的能力, 从而增强了氧化铝纤维。当煅烧温度在 600~900 °C 范围内, 不同组分涂层纤维织物拉伸强度较室温条件下略有下降, 保持在 90~100 MPa 范围内。这是因为在此温度段作为涂层粘结剂的铝溶胶开始转变为无定形凝胶粉末, 涂层与纤维布之间形成弱结合, 缺少了凝胶层增强纤维束的断裂能。从图 3-12 (b) 可以看出, 当煅烧温度达到 1100 °C 时, 不同组分涂层织物拉伸强度从大到小依次为: T3S1 涂层 ($\text{TaSi}_2\text{:SiC}=3\text{:}1$) 织物的拉伸强度最高约为 85 MPa, T2S2 涂层 ($\text{TaSi}_2\text{:SiC}=2\text{:}2$) 织物拉伸强度为 80 MPa, T0S4 涂层 ($\text{TaSi}_2\text{:SiC}=0\text{:}4$) 织物的拉伸强度次之约为 79 MPa, T1S3 涂层 ($\text{TaSi}_2\text{:SiC}=1\text{:}3$) 织物拉伸强度为 75 MPa, T4S0 涂层 ($\text{TaSi}_2\text{:SiC}=4\text{:}0$) 织物的拉伸强度最低约为 58 MPa。其中 T4S0 涂层织物拉伸强度远低于纤维裸布的拉伸强度, 这是因为 TaSi_2 含量较高的 T4S0 涂层纤维织物表面发生烧结, 涂层与纤维织物形成强结合在纤维表面产生了轴向应力, 阻碍了纤维之间的相对滑动, 损害了纤维织物的力学性能。因此可以得出经 1100 °C 高温煅烧后 T3S1 双组分 $\text{TaSi}_2\text{-SiC}$ 涂层(即发射剂质量比 $\text{TaSi}_2\text{:SiC}=3\text{:}1$) 没有对氧化铝纤维布的高温力学性能造成明显损害, 仍具有较强的拉伸强度, 体现了其良好的耐温性。发射剂对辐射热的反射和吸收, 减少了进入基体内部的热流, 为提高纤维织物的耐温性和保证纤维织物的力学性能做出了很大贡献。

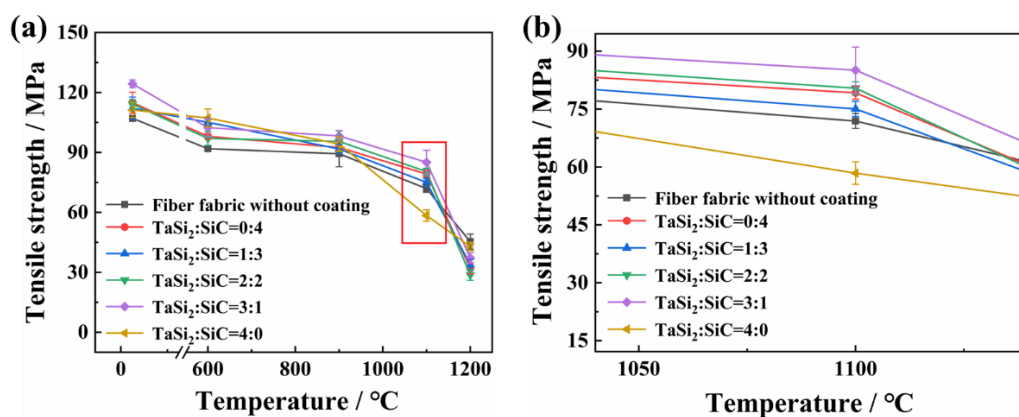


图 6 经不同温度煅烧后涂层纤维织物的(a)拉伸强度; (b)拉伸强度局部放大图

Fig.6 (a)Local magnification of tensile strength and (b)tensile strength of coated fiber fabric after calcination at different temperatures

图 7 为经不同温度热处理后不同组分涂层与氧化铝纤维布间的结合强度测试结果以及 T3S1 涂层经结合强度测试后的实物照片。从图中观察到涂层与基体的结合强度大致呈先下降后升高的一个趋势。室温下由于铝溶胶的溶胶凝胶并产生较高的内聚结合强度, 涂层与基体有着较强的结合, 因此室温下要比其他温度段的界面结合强度要高。从图 7 (b) 结合强度测试后照片来看, 室温下断裂处并没有发生在涂层与纤维布之间而是在涂层与涂层之间, 由此可以说明涂层与纤维布的结合强度要远远高于所测的值。此外, 当热处理温度在 600~1200 °C 之间时拉拔测试断裂处均发生在涂层与纤维布之间, 如图 7 (b), 所测值均为涂层结合强度。此煅烧温度范围内时, 不同组分涂层与纤维布基体之间的界面结合强度较室温下结合强度出现大幅下降。这主要是由于在此温度段下铝溶胶逐渐变成无定形凝胶粉末, 涂层与纤维基体间形成弱结合。随着煅烧温度的提高, 当煅烧温度为 1100 °C

时,不同组分涂层的界面结合强度均发生了不同程度的提高,其中 T2S2 涂层与基体的界面结合强度最高约为 113 kPa, T3S1 涂层结合强度约为 79 kPa, 而 T0S4 和 T4S0 单组分涂层的结合强度均较低约为 62 kPa。当热处理温度为 1200 °C 时,不同组分涂层的界面结合强度进一步提高,尤其是此时 T3S1 涂层的界面结合强度约为 187 kPa, 相较于 1100 °C 提高了约 136%, 这是

由于涂层中 TaSi_2 发生氧化生成的 SiO_2 高温下熔融促进涂层发生烧结反应, 进而涂层与基体间形成强界面结合状态。因此, 双组分 $\text{TaSi}_2\text{-SiC}$ 高发射率涂层与氧化铝纤维布基体间的界面结合强度要优于单组分涂层界面结合强度。

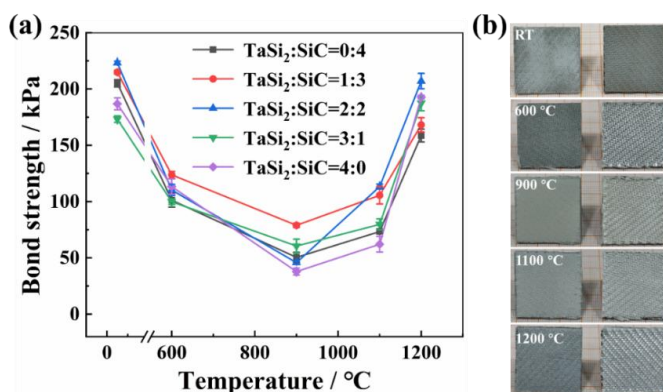


图 7 (a)在不同温度煅烧后涂覆有不同组分涂层与基体间的结合强度;

(b)T3S1 涂层织物拉拔测试后的实物图

Fig.7 (a) The bonding strength between the coating and the substrate with different components after calcination at different temperatures, (b) The physical picture of the T3S1 coated fabric after drawing test

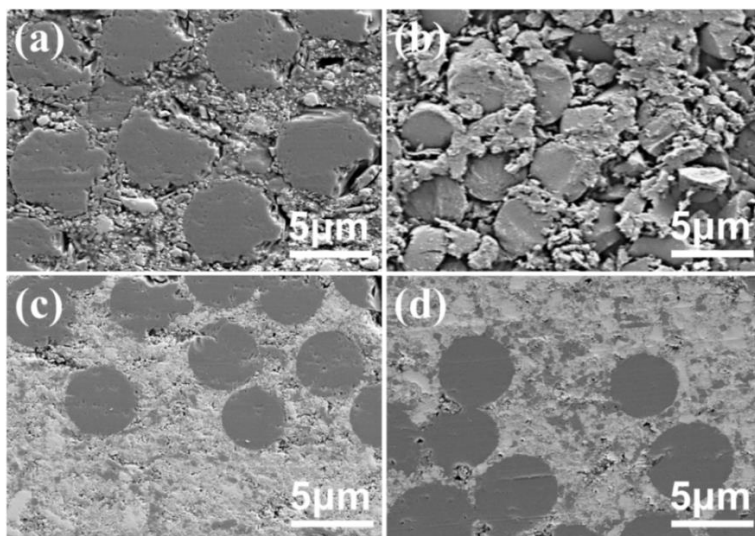


图 8 T3S1 涂层纤维织物在不同温度下煅烧后的截面形貌(a)25 °C; (b)900 °C; (c)1100 °C; (d)1200 °C

Fig.8 Cross-section morphology of T3S1 coated fiber fabric after calcination at different temperatures (a) 25 °C; (b) 900 °C; (c) 1100 °C; (d) 1200 °C

为了进一步观察不同温度煅烧后涂层与纤维基体间的结合状态, 对 T3S1 (即发射剂质量比 $\text{TaSi}_2\text{:SiC}=3:1$) 涂层纤维织物经不同温度煅烧后的截面微观形貌进行 SEM 表征, 如图 8 所示。从图 8 (a) 可以明显看出室温下铝溶胶凝胶后产生的内聚结合力将 T3S1 涂层与纤维束粘结在一起, 并且之间仍存在明显的间隙, 这有助于纤维束之间的相对滑动, 因此室温下涂层织物的拉伸强度和结合强度均处于较高水平。在图 8 (b) ~图 8 (d) 中可以看出, 当煅烧温度为 900 °C 时, 铝溶胶的粘结

强度明显减弱, 纤维束之间分布着较大的颗粒物。这主要是因为高温下发射剂 TaSi_2 发生严重氧化, 并伴随着相应体积膨胀, 导致位于纤维束之间的涂层脱落, 这进一步解释了图 7 中 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下较低的结合强度数值。随着温度的进一步升高, 涂层与纤维之间的孔隙逐渐减小, 涂层与纤维束之间结合更加紧密, 宏观上表现为涂层织物结合强度数值的增大, 拉伸强度数值的减小。这说明涂层织物力学性能主要受到粘结状态的影响, 高温下由于 TaSi_2 氧化生成熔融的 SiO_2 玻璃相使得涂层与基体结合相对紧密, 但过高的结合强度会对织物力学造成不利影响。

2.4 TaSi_2 -SiC 涂层纤维织物发射率的分析

图 9 (a) 所示为室温条件下氧化铝纤维织物基体 (AFF) 及不同组分 TaSi_2 -SiC 涂层纤维织物在 $2\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ 波长范围内的光谱发射率。其中发射率数值越接近 1, 表明该试样的红外辐射能力越强, 对提高基体的耐温性能越有效。从图中可以明显观察到氧化铝纤维布在 $2\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ 波长范围内的发射率较低, 仅为 0.781; 而在 $6\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ 长波段范围内的发射率则能保持在约 0.952 的较高水平。因此在纤维织物表面制备的涂层要具备在低波段下的高发射率性能来弥补纤维织物的这一缺陷。我们发现在纤维织物表面喷涂不同组分涂层均能提高其短波段下的发射率。通过对比波长范围为 $2\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ 时各组分涂层发射率, T0S4 单组分 SiC 涂层在此波长范围内的发射率为 0.929 左右, T4S0 单组分 TaSi_2 涂层的发射率为 0.952 左右, 尤其是 T3S1 双组分涂层 ($\text{TaSi}_2\text{:SiC}=3\text{:}1$) 的发射率能维持在 0.955 左右。这是由于发射率机制与吸收机制一致, 主要以电子跃迁吸收和晶格振动吸收为主, 在短波长下, 发射率主要由电子跃迁吸收所控制。根据相关文献报道, TaSi_2 的能带结构中激发价带 (VB) 和电子向导带 (CB) 之间没有明显的带隙^[26, 27]。然而, 在费米能级上 VB 和 CB 之间存在轻微的重叠, 并且重叠区域的态密度明显比 VB 和 CB 的其它区域小得多^[27, 28]。费米能级附近的能带结构和态密度表明 TaSi_2 本质上是半金属。 TaSi_2 的这种能带结构为其在短波下从次外层电子带到 VB 和从 VB 到 CB 的电子跃迁提供了条件^[29], 所以 TaSi_2 涂层在短波下具有较高的发射率, 整体发射率水平要在单组分 SiC 涂层之上。

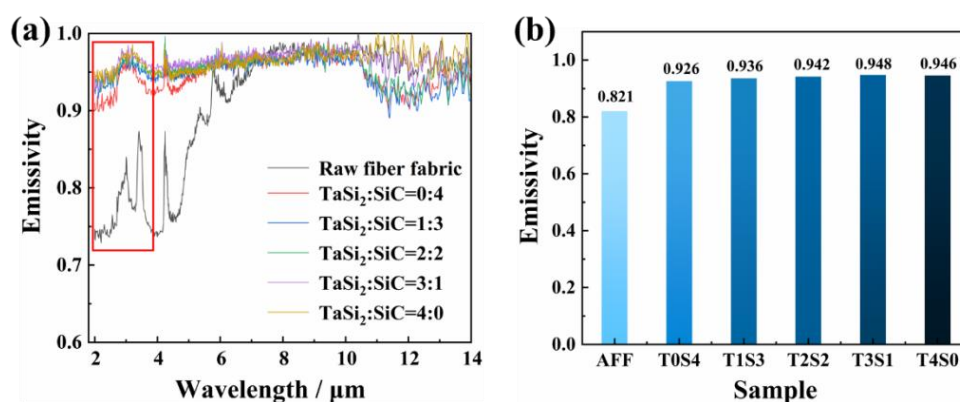


图 9 室温条件下氧化铝纤维织物基体及不同组分 TaSi_2 -SiC 涂层纤维织物在 $2\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ 波长范围内的 (a) 光谱发射率和 (b) 平均发射率

Fig.9 (a) spectral emissivity and (b) average emissivity of alumina fiber fabric matrix and different components of TaSi_2 -SiC coated fiber fabric in the wavelength range of $2\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ at room temperature

室温条件下对不同组分 TaSi_2 -SiC 涂层纤维织物在 $2\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ 波长范围内的光谱发射率进行加权平

均所得平均发射率如图 9(b) 所示, 通过对比单组分涂层和双组分涂层在全波段范围内的发射率, 氧化铝纤维织物基体、T0S4、T1S3、T2S2、T3S1 和 T4S0 涂层织物平均发射率分别为 0.821、0.926、0.936、0.942、0.948、0.946。双组分涂层中 TaSi₂ 与 SiC 形成协同机制, 提高了自由载流子的能带内跃迁, 促进了短波段的红外吸收, 进而拥有较高的发射率水平。根据维恩位移定律^[30], $\lambda_{\max}=b/T$ ($b=2.8977721 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$)。在温度一定时, 黑体光谱辐射强度在波长 λ_{\max} 处最大, 随着温度的升高, 该最大值向更短的波长方向移动。因此, 温度越高, 研究短波的发射率越有意义, 后续将针对涂层在高温下发射率进一步展开研究。总体而言, 双组分 T3S1 涂层的发射率高达 0.948, 实现了纤维织物表面全波段的高发射率, 满足辐射热防护的要求。

3 结论

本文以铝溶胶为粘结剂, 采用溶胶凝胶法和喷涂法在柔性氧化铝纤维织物表面制备了不同发射剂质量比的 TaSi₂-SiC 体系高发射率涂层。该种免烧涂层的制备工艺简单, 易于操作, 有效避免高温烧结过程对纤维基体力学性能造成损害。室温下双组分 TaSi₂-SiC 涂层表面结构较为连续, TaSi₂ 的引入有利于促进涂层高温烧结, 提高涂层表面的致密性, 有助于阻挡外界热量进入纤维基体内部。双组分 T3S1 (TaSi₂:SiC 的质量比为 3:1) 涂层纤维织物经 1100 °C 热处理后仍具有较高的拉伸强度约为 85 MPa, 相较于同等条件下的纤维裸布高出 19%, 且经 1200 °C 热处理后 T3S1 涂层与基体间结合强度为 187 kPa, 相较于同等条件下单组分 SiC 涂层提高了约 18%。此外, 双组分 T3S1 涂层中添加 TaSi₂ 促进了电子能级的跃迁和短波段的红外吸收, 使其在 2~14 μm 波段范围内拥有较高发射率约为 0.948, 相较于纤维裸布表面发射率提高了 15%, 有效提高了纤维基体的红外辐射能力。因此双组分 TaSi₂-SiC 涂层有效拓宽了高发射率涂层在高温下的服役环境。

参考文献

- [1] 范绪箕. 航天飞行器热防护系统的一体化设计 [J]. 航天器工程, 2014, 23(03): 1-3.
- [2] 谢永旺, 夏雨, 许学伟, 等. 航天飞行器热防护系统研究概况及其发展趋势[J]. 空天技术, 2022, (04): 73-86.
- [3] 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(05): 311-390.
- [4] 欧阳金栋, 刘慧慧, 邓进, 等. 高超声速飞行器结构热防护技术现状综述[J]. 教练机, 2017, (01): 39-43.
- [5] JAYASEELAN D D, XIN Y, VANDEPERRE L, et al. Development of multi-layered thermal protection system (TPS) for aerospace applications [J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 79: 392-405.
- [6] 冯志海, 师建军, 孔磊, 等. 航天飞行器热防护系统低密度烧蚀防热材料研究进展 [J]. 材料工程, 2020, 48(08): 14-24.
- [7] 黄明星, 王伟志. 充气式再入柔性热防护系统热流及结构研究 [J]. 航天器工程, 2016, 25(01): 52-59.
- [8] DEVAPAL D, GOPAKUMAR M P, PRABHAKARAN P V, et al. Ceramic coating on flexible external insulation blankets for reusable missions [J]. Current Science, 2018, 114(1): 137-143.
- [9] GUO P L, LI J, PANG S Y, et al. Ultralight carbon fiber felt reinforced monolithic carbon aerogel composites with excellent thermal insulation performance [J]. Carbon, 2021, 183: 525-529.
- [10] ZHONG Y, ZHANG J J, WU X D, et al. Carbon-fiber felt reinforced carbon/alumina aerogel composite fabricated with high strength and low thermal conductivity [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology,

- 2017, 84(1): 129-134.
- [11] 李伶, 张文苑, 隋学叶, 等. 陶瓷隔热瓦耐高温高辐射率涂层的制备及表征[J].现代技术陶瓷,2016, 37(02): 131-137.
- [12] 綦育仕, 王艳艳, 周长灵, 等. C_f/SiC 复合材料的 ZrB_2-SiC/SiC 超高温陶瓷涂层研究 [J].现代技术陶瓷, 2016, 37(02): 119-125.
- [13] 任首龙, 唐波, 戴远哲, 等. 高发射率陶瓷材料研究进展 [J]. 化学通报, 2020, 83(12): 1113-1121.
- [14] 邵高峰, 沈晓冬, 崔升, 等. 陶瓷防隔热瓦表面难熔金属硅化物涂层的研究进展 [J]. 材料导报,2014, 28(21): 136-142.
- [15] 陈林,杨冠军,李成新,等. 热喷涂陶瓷涂层的耐磨应用及涂层结构调控方法[J].现代技术陶瓷,2016, 37(01): 3-21.
- [16] 郭巍, 马壮, 刘玲, 等. 航空发动机用热障涂层的 CMAS 侵蚀及防护[J]. 现代技术陶瓷,2017, 38(03): 159-175.
- [17] MU Y, YAN L W, LIU P S, et al. High-temperature-resistant ZrO_2 coating with SiC -whisker-enhanced interfacial bonding strength and improved emissivity for flexible silica fibre fabric [J]. Ceramics International, 2023, 49(4): 6825-6833.
- [18] ZHANG H R, XUE Y J, YAN L W, et al. Optimization of $SiC-ZrC$ high emissivity composite flexible coating for thermal protection with high interfacial bond strength and temperature resistance [J]. Ceramics International, 2022, 48(16): 23081-23087.
- [19] ZHANG G L, XUE Y J, LIU P S, et al. High emissivity double-layer coating on the flexible aluminum silicate fiber fabric with enhanced interfacial bonding strength and high temperature resistance [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(2): 1452-1458.
- [20] HAN P D, ZHAO J S, JIAO M Y, et al. A high emissivity coating with a sacrificial interface layer on ceramic fiber fabric for high temperature application [J]. Ceramics International, 2022, 48(10): 14386-14394.
- [21] 李俊峰, 卢鹂, 罗正平, 等. 表面粗糙度对高辐射涂层发射率的影响[J].宇航材料工艺,2013, 43(06): 75-78.
- [22] 李庆科, 王超会, 王春圻, 等. 环境障涂层材料及结构的研究进展[J].化学世界,2020, 61(04): 229-236.
- [23] 郑伟, 张佳平, 杨翠波. 陶瓷基复合材料环境障涂层研究进展[J].纤维复合材料,2021, 38(02): 65-72.
- [24] REN Y, QIAN Y H, XU J J, et al. Oxidation and cracking/spallation resistance of $ZrB_2-SiC-TaSi_2-Si$ coating on siliconized graphite at 1500 °C in air [J]. Ceramics International, 2020, 46(5): 6254-6261.
- [25] YONG X, CAO L Y, HUANG J F, et al. Microstructure and oxidation protection of a $MoSi_2/SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3$ coating for SiC -coated carbon/carbon composites [J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 311: 63-69.
- [26] ZHANG M L, REN X R, CHU H G, et al. Oxidation inhibition behaviors of the $HfB_2-SiC-TaSi_2$ coating for carbon structural materials at 1700 °C [J]. Corrosion Science, 2020, 177.
- [27] SHAO G F, WU X D, KONG Y, et al. Microstructure, radiative property and thermal shock behavior of $TaSi_2-SiO_2$ -borosilicate glass coating for fibrous ZrO_2 ceramic insulation [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 663: 360-370.
- [28] SHAO G F, WU X D, 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.
- [29] SHAO G F, WANG Q Q, WU X D, et al. Evolution of microstructure and radiative property of metal silicide-glass hybrid coating for fibrous ZrO_2 ceramic during high temperature oxidizing atmosphere [J]. Corrosion Science, 2017, 126: 78-93.
- [30] SHAO G F, WU X D, CUI S, et al. High emissivity $MoSi_2-ZrO_2$ -borosilicate glass multiphase coating with SiB_6 addition for fibrous ZrO_2 ceramic [J]. Ceramics International, 2016, 42(7): 8140-8150.