

DOI:10.16356/j.1005-2615.2016.01.008

3~5 μm 波段耐高温低发射率涂层抗热震性能研究

钱 雪 徐国跃 谭淑娟 马志远 刘 凯 王文弟

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京,211106)

摘要:为了提高 3~5 μm 波段耐高温低发射率涂层的抗热震性能,研究了添加剂 MgO 含量对涂层抗热震性能的影响。采用 DIL 402C 热膨胀仪测定涂层的热膨胀系数,用 IR-2 型发射率测试仪测定涂层在 3~5 μm 波段的发射率,并用扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM)对样品进行了表征。结果表明,当加入 3% 的 MgO 时,涂层与基板的热膨胀系数差最小,抗热震性能最优,达到 50 次;并且加入添加剂后的涂层仍然满足低发射率的要求,发射率最低为 0.212。

关键词:涂层;MgO;抗热震性能;热膨胀系数;低发射率

中图分类号:TQ637 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-2615(2016)01-0048-05

Thermal Shock Resistance of Low Emissivity Coatings in 3—5 μm Band with High Temperature Resistance

Qian Xue, Xu Guoyue, Tan Shujuan, Ma Zhiyuan, Liu Kai, Wang Wendi

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China)

Abstract: To improve the thermal shock resistance of low emissivity coatings in 3—5 μm wave band with high temperature resistance, the effect of the content of MgO on the thermal shock performance of coatings is investigated. The thermal expansion coefficient of coatings is tested by DIL 402C. The emissivity in 3—5 μm band of the coating is measured by IR-2 and the surface morphology of the coatings is characterized by the scanning electron microscope (SEM). The results of experimental investigation indicate that when the content of MgO is 3%, the thermal expansion coefficient difference between the coating and the substrate is the minimum and the thermal shock resistance is the best, which reaches 50 times. The requirement of low emissivity is still met after adding additives, and the lowest emissivity is 0.212.

Key words: coatings; MgO; thermal shock resistance; thermal expansion coefficient; low emissivity

随着航空航天技术的发展,耐高温的低发射率涂料在航天军事方面的应用越来越广。飞机发动机热零部件在 3~5 μm 波段的红外发射率普遍较

高,解决该问题的主要途径是在其表面涂覆一层耐高温低发射率涂层,通过降低发动机热零部件的红外特征达到红外隐身的目的,同时该涂层具有制作

基金项目:国家自然科学基金(90505008)资助项目;国家自然科学基金青年基金(51403102)资助项目;江苏省自然科学基金青年基金(SBK2014042556)资助项目;江苏高校优势学科建设工程资助项目。

收稿日期:2015-07-15;**修订日期:**2015-11-20

通信作者:徐国跃,男,教授,博士生导师,E-mail:xuguoy@nuaa.edu.cn。

引用格式:钱雪,徐国跃,谭淑娟,等. 3~5 μm 波段耐高温低发射率涂层抗热震性能研究[J]. 南京航空航天大学学报, 2016,48(1):48-52. Qian Xue, Xu Guoyue, Tan Shujuan, et al. Thermal shock resistance of low emissivity coatings in 3—5 μm band with high temperature resistance[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2016,48(1):48-52.

简单、不受部件大小形状限制和对飞行器性能影响小等优点,是现代武器红外隐身研究的重要组成部分^[1-2]。飞机发动机部件还常常受到急冷急热的热冲击作用,抗热震性能就成为评定耐高温涂层寿命的重要指标^[3-4]。因此研究 3~5 μm 波段耐高温低发射率涂层的抗热震性能具有重要的意义,而国内外对于耐高温低发射率涂层的抗热震性能研究相对较少。

根据作者课题组前期对耐高温低发射率涂层的研究,CeO₂ 粉体制备的涂层在 3~5 μm 波段具有较低发射率,但在 800 °C 空冷情况下抗热震性能差,第 5 次后就全部崩裂脱落^[5]。所以本文重点解决 CeO₂ 基低发射率涂层在 800 °C 下的抗热震性能,使其基本满足工程应用要求。

涂层与基板热膨胀系数的匹配是影响涂层抗热震性能的关键因素^[6]。热膨胀系数不匹配将引起很大的残余热应力,导致涂层与基板结合强度低,涂层产生裂纹甚至剥落^[7-12]。一般来说,金属基板的热膨胀系数比较大,而耐高温无机涂层的热膨胀系数相对较小^[13],为了使得涂层与基板的热膨胀系数匹配,本文考虑引入热膨胀系数较大的 MgO 作为第二相来提高涂层的热膨胀系数,降低残余热应力,最终改善涂层的抗热震性能。本文以氧化铈、硅酸盐粘合剂为基料,不同含量的氧化镁为添加剂,制备了耐高温低发射率涂层,测试了涂层的抗热震性能和发射率,并用 DIL 402C 型热膨胀仪及扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM)对涂层做了机理探究。

1 实验过程

1.1 实验原料

硅酸盐粘合剂 ZS-1071,北京志盛威华化工有限公司;氧化铈,分析纯,南京化学试剂有限公司;氧化镁,分析纯,南京化学试剂有限公司;聚乙二醇 400,分析纯,南京化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,南京化学试剂有限公司;蒸馏水,实验室自制。

1.2 实验设计

涂料配方中加入聚乙二醇 400 为分散剂,可以减小填料团聚,使涂料分散均匀,提高稳定性^[14]。本文在确定助剂不变的前提下,研究不同含量的 MgO 对涂层抗热震性能的影响。不同物质物理参数及涂料组分含量如表 1,2 所示。

表 1 物质物理参数表

Tab. 1 Material physical parameter

物质	熔点/°C	平均热膨胀系数/ (10 ⁻⁶ K ⁻¹)
CeO ₂	1 950	10~12
MgO	2 820	14.2
粘合剂		9
基板 GH3039	1 000	11.5

表 2 涂料组分含量表

Tab. 2 Coating components

涂层编号	CeO ₂	MgO	PEG400	粘合剂	%
a	70	0	0.5	29.5	
b	69	1	0.5	29.5	
c	67	3	0.5	29.5	
d	65	5	0.5	29.5	
e	63	7	0.5	29.5	
f	61	9	0.5	29.5	

1.3 涂层制备

首先对高温合金基板(GH3039,直径 45 mm,厚度 1 mm)进行预处理:化学除油—水洗—砂纸打磨—水洗—烘干;然后选用硅酸盐粘合剂和 CeO₂ 为基料,按表 2 配方加入 MgO 及少量聚乙二醇 400 混合搅拌均匀,并采用高速分散机进行分散,加入少量酒精和水作为溶剂调节粘度,用刮涂法制备涂层。涂层实干 12 h 后放入高温炉中以 5 °C/min 的升温速率升至 120 °C 固化 3 h^[15],然后随炉降温待用。

1.4 测试与表征

(1)抗热震性能(空冷):将固化后的涂层样板直接放入炉温为 800 °C 的马弗炉中,保温 15 min 后取出,待涂层冷却至室温后检查涂层表面是否开裂、脱落,不断重复上述空冷过程,直至涂层出现开裂、脱落等失效现象。

(2)3~5 μm 波段的红外发射率:IR-2 双波段发射率测量仪以及 BC-I 型精密温度控制器,中科院上海技术物理研究所。

(3)热膨胀系数:样品的线热膨胀系数 α 由高温热膨胀仪测定,主要是通过高精度位移计测量样品在升温(ΔT)过程中长度的变化 ΔL ,然后按式(1)计算得到。所用仪器型号为 DIL 402C(德国

Netsch 公司), 试样制成圆柱形(直径 4 mm, 厚度为 25 mm), 严格要求试样端面与圆柱轴线垂直。测试温度范围为 20~800 °C, 升温速度 5 °C/min, 测试气氛为空气。

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L \Delta T} \quad (1)$$

(4) 微观形貌: 场发射扫描电子显微镜, Hitachi S4800。

2 结果与讨论

2.1 抗热震性能测试

不同涂层的抗热震性能测试结果如表 3 所示。由表 3 可知, 涂层 a 在 800 °C 空冷的情况下抗热震次数只能达到 1 次。随着 MgO 含量由 1% 增加到 3%, 涂层的抗热震性能提高, 抗热震次数由 7 次提升到 50 次; MgO 含量的继续增加到 5%, 7% 和 9% 时, 涂层的抗热震性能却出现下降的趋势, 抗热震次数分别降为 31 次, 2 次及仅有 1 次。由此可知, 涂层的抗热震性能随着 MgO 含量的增大先提高再降低, 当 MgO 含量为 3% 时, 涂层 c 的抗热震性能最优。

表 3 抗热震性能测试结果

Tab. 3 Thermal shock resistance test results

涂层编号	抗热震性能(800 °C 空冷)/次
a	1
b	7
c	50
d	31
e	2
f	1

2.2 热膨胀系数测试

本文涂层的热膨胀系数是被测样品在 800 °C 经过 15 min 后测定的, 此时助剂和水已全部失去^[16], 消除了测定过程中有机物的相变挥发对热膨胀系数产生的影响。因为本文测试的是 800 °C 下涂层的抗热震性能, 所以这里主要选取了 600~800 °C 温度区间的平均热膨胀系数, 见表 4。

随着 MgO 含量的增加, 涂层热膨胀系数出现先增大后减小的趋势。加入热膨胀系数较大的 MgO, 可以提高涂层的热膨胀系数; 当 MgO 添加量过大时, 与各物质热膨胀系数差异大, 结合变弱, 经过高温后涂层容易开裂, 导致受热过程中膨胀的

表 4 600~800 °C 温度区间各涂层的平均热膨胀系数

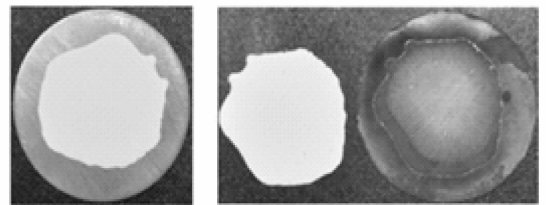
Tab. 4 Average thermal expansion coefficient of coatings at 600—800 °C

涂层编号	平均热膨胀系数/ (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	与基板热膨胀 系数差/%
a	11.07	3.74
b	11.11	3.39
c	11.18	2.78
d	11.16	2.96
e	11.10	3.48
f	11.03	4.09

部分体积弥补了原本的裂纹空隙, 又会使涂层的热膨胀系数减小^[17]。当 MgO 含量为 3% 时, 涂层与基板的热膨胀系数差最小, 为 2.78%, 所以抗热震性能最优。

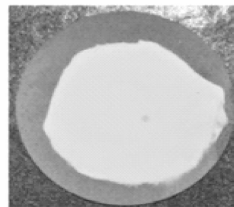
2.3 SEM 测试

不同涂层抗热震前后表面图如图 1 所示。由图 1 可见, 涂层 a 固化后涂层完好, 如图 1(a) 所示, 但经过 1 次抗热震就整片剥落, 如图 1(b) 所示; 涂层 c 固化后表面完好, 如图 1(c) 所示, 在经过 50 次抗热震后涂层只有边缘剥落, 如图 1(d) 所示。图 2 为涂层 a 和涂层 c 固化后的截面 SEM 图, 可看出涂层与基板之间的结合界面有明显的分界线, 没有发生相应的化学作用和扩散作用, 结合力比较弱; 它们之间的结合主要就是依靠普通的分子键结合, 主要的结合力是范德华力, 键能比较低。这种情况

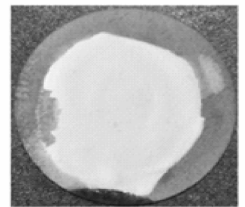


(a) Before thermal shock of coating a

(b) After one-time thermal shock of coating a



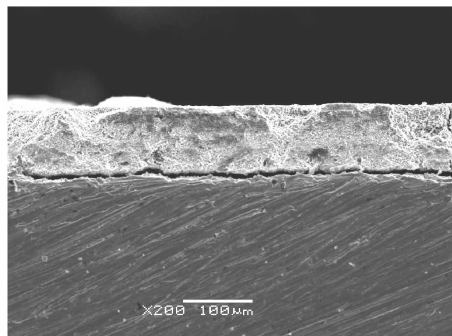
(c) Before thermal shock of coating c



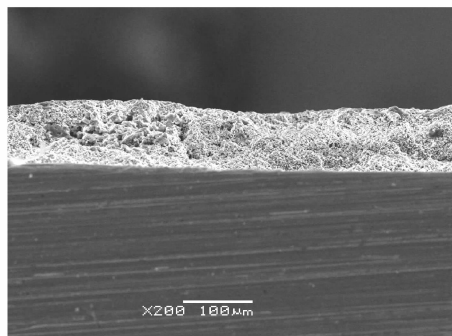
(d) After 50-time thermal shock of coating c

图 1 涂层抗热震前后表面图

Fig. 1 Coating surface before and after thermal shock



(a) Sectional drawing of coating a after curing



(b) Sectional drawing of coating c after curing

图 2 涂层 a, c 固化后截面 SEM 图

Fig. 2 SEM of coatings a and c after curing

下涂层与基板热膨胀系数的匹配尤为重要。涂层 a 在固化后与基板连接处就有了裂纹,如图 2(a)所示,这是因为涂层 a 热膨胀系数跟基板的热膨胀系数差异相对较大,材料的内部产生了不同的微观和宏观热应力,同时材料的力学性能、微观组织以及热物理性能不同,内因和外因两方面的作用因素导致了材料不同方式的失效,引发涂层裂纹、脱落等^[18];涂层 c 的热膨胀系数跟基板相对接近,所以固化后涂层与基板结合良好,如图 2(b)所示,且经过一系列抗热震性能测试后,涂层开始脱落时都是从边缘开始慢慢脱落,然后向涂层的中心部位移动脱落,明显不同于涂层 a。

2.4 发射率测试

涂层 a 和 c 在不同温度下 3~5 μm 波段红外发射率如表 5 所示。从表 5 中可以看出,涂层 c 的发射率在不同测试温度下都高于涂层 a。这说明 MgO 的加入在一定程度上影响了涂层的发射率,但是仍然满足低发射率的要求,涂层 c 在 500 $^{\circ}\text{C}$ 的测试温度下发射率最低为 0.212,可作为耐高温低发射率涂层使用。

表 5 涂层 a 和 c 在不同温度下 3~5 μm 波段红外发射率Tab. 5 Infrared emissivity in 3—5 μm band of coatings a and c at different temperatures

涂层编号	测试温度 / $^{\circ}\text{C}$						
	室温 (25 $^{\circ}\text{C}$)	100	200	300	400	500	600
a	0.564	0.492	0.415	0.376	0.300	0.201	0.209
c	0.573	0.504	0.447	0.382	0.318	0.212	0.237

3 结束语

本文研究了 MgO 添加量对涂层抗热震性能的影响。通过实验得出,添加 3% 的 MgO 可适当提高涂层的热膨胀系数,与基板的热膨胀系数相差最小,此时的抗热震性能最佳,在 800 $^{\circ}\text{C}$ 空冷情况下可达 50 次。MgO 的加入虽然使涂层在 3~5 μm 波段的发射率略有提高,但是影响不大,仍然满足工程应用需求。

参考文献:

[1] Xie G H, Zhang Z G, Wu R B. Matching performance among visible and near infrared coating, low infrared emitting coating and microwave absorbing coating[J]. Journal of Wuhan University of Technology and Materials Science, 2005, 20(4): 55-59.

[2] Lews C F. Materials keep a low profile[J]. Materials Engineering, 1988, 6(3):37.

[3] 王恺,龚江宏,潘伟. YSZ 热障涂层材料抗热震性能研究[J]. 稀有金属材料 and 工程, 2013, 42(6): 466-469.

Wang Kai, Gong Jianghong, Pan Wei. Thermal shock resistance for YSZ thermal barrier coating materials[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(6): 466-469.

[4] Liu H Z, Ouyang J H, Liu Z G, et al. Microstructure, thermal shock resistance and thermal emissivity of plasma sprayed LaMAl₁₁O₁₉ (M = Mg, Fe) coatings for metallic thermal protection systems[J]. Applied Surface Science, 2013, 271: 52-59.

[5] 蒋勇. 氧化铈基 3~5 μm 波段耐高温低发射率涂料的研究[D]. 南京:南京航空航天大学, 2013.

Jiang Yong. Research on the Ceria-based low infrared emissivity coatings in 3—5 μm with high temperature

- resistant[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2013.
- [6] 李泉灵. 耐高温高发射率涂层材料制备及抗热震性能研究[D]. 南京:南京航空航天大学, 2012.
- Li Quanling. Study on preparation and thermal shock resistance properties of high emissivity coatings for high temperature[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2012.
- [7] Han J C, Wang B L. Thermal shock resistance enhancement of functionally graded materials by multiple cracking[J]. Acta Materialia, 2006, 54(4): 963-973.
- [8] 沈以赴, 李永灿, 陈成, 等. Al_2O_3 陶瓷表面机械合金化制备铜涂层研究[J]. 南京航空航天大学学报, 2012, 44(5): 762-768.
- Sheng Yifu, Li Yongcan, Chen Cheng, et al. Investigation of coating of alumina ceramic surface by metallic Cu through mechanical alloying[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2012, 44(5): 762-768.
- [9] Davide A, Luigi S, Stefania C, et al. Emissivity and catalytic measurements on SiC-coated carbon fibre reinforced silicon carbide composite[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(10): 2045-2051.
- [10] Yi J, He X D, Sun Y, et al. Electron beam-physical vapor deposition of SiC/SiO₂ high emissivity thin film[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(9): 4361-4366.
- [11] Raheleh A P, Reza S R, Reza M, et al. Improving the thermal shock resistance of plasma sprayed CYSZ thermal barrier coatings by laser surface modification[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2012, 50(5): 780-786.
- [12] Romankov S, Hayasaka Y, Shchetinin I V, et al. Fabrication of Cu-SiC surface composite under ball collision[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(11): 5032-5036.
- [13] Swadzba L, Moskal G, Mendala B, et al. Characterisation of APS TBC system during isothermal oxidation at 1100 °C[J]. Archives of Materials Sciences and Engineering, 2007, 28(12): 757-764.
- [14] Cheng D, Wen Y B, Wang L J, et al. Absorption of polyethylene glycol (PEG) onto cellulosenano-crystals to improve its dispersity[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 123(5): 157-163.
- [15] 张琴, 衣守志, 马洪运. 改性硅酸盐胶粘剂的制备与性能研究[J]. 中国胶黏剂, 2011, 20(10): 41-44.
- Zhang Qin, Yi Shouzhi, Ma Hongyun. Study on preparation and properties of modified silicate adhesive[J]. China Adhesives, 2011, 20(10): 41-44.
- [16] 郭兴忠, 杨辉, 王建武, 等. 聚乙二醇表面改性 SiC 粉体的物性表征[J]. 材料工程, 2004, 49(3): 7-10.
- Guo Xingzhong, Yang Hui, Wang Jianwu, et al. The material properties characterization of SiC powder surface-modified by polyethylene glycol[J]. Materials Engineering, 2004, 49(3): 7-10.
- [17] 田蔚. 材料物理性能[M]. 北京:北京航空航天大学出版社, 2001:196-204.
- Tian Shi. Physical properties of materials[M]. Beijing: Beihang University Press, 2001:196-204.
- [18] 王笃功. 3~5 μm 波段 YSZ 系抗热震耐高温低发射率涂层的研究[D]. 南京:南京航空航天大学, 2014.
- Wang Dugong. Research on the YSZ system low infrared emissivity coatings in 3—5 μm wavelengths with high temperature resistant and thermal shock resistance[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2014.

