

MoSi₂-硼硅玻璃鳞片状高发射率耐高温涂层

武劲宇, 杜海燕, 刘家臣, 胡小侠, 李铃玉

(天津大学 先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室, 天津 300110)

摘要: 为了从本质上改变传统高辐射率耐高温涂层刚度大、脆性明显的问题, 受自然界中蛇皮结构的启发, 将浆料法与溶胶-凝胶法相结合, 采用硅溶胶作为溶剂, MoSi₂ 作为发射剂, 硼硅玻璃作为高温粘结剂, 制备出具有鳞片状结构的柔性高发射率耐高温涂层。与组成、面密度以及烧结制度相同的致密涂层相比, 鳞片状涂层在保障其高的发射剂含量与发射率的同时, 具备了非常高的柔韧性, 其抗接触损伤、抗热震以及抗弯曲强度等多个力学性能均得到了不同程度幅度的提升。

关键词: 高辐射率耐高温涂层; 鳞片状结构; 柔韧性

中图分类号: TQ174.75⁺8.16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)02-0661-08

新型高超音速飞行器在穿越大气层以及临近空间飞行时, 边界层内的高速气体与飞行器表面发生严重的动态摩擦并将高温传递给飞行器表面, 使得飞行器表面处于非常恶劣的气动加热环境中。因此需要在飞行器表面加装热防护系统, 使高速飞行器在气动加热环境下免遭破坏^[1,2]。根据工作的原理不同, 高速飞行器的热防护系统主要分为激波式防热系统、热沉式防热系统、烧蚀式防热系统以及辐射式防热系统。

其中辐射式热防护系统也被称为可重复使用热防护系统, 主要是由低热导率的隔热材料以及表面的高发射率涂层组成^[3]。其在高温环境下能够将吸收的热量以电磁波的形式重新发射出去, 从而降低热防护系统以及基体的温度。在忽略不计内部隔热材料反射的热流密度的情况下, 涂层所能辐射的热流密度正比于其自身的发射率以及所处温度的四次方^[4], 因此, 在高温下辐射式防热体系具有更高的防热效率。

高超音速飞行器使用的可重复使用热防护系统中典型的隔热材料主要包括刚性陶瓷隔热瓦和柔性陶瓷纤维隔热毡。刚性陶瓷隔热瓦具有强度高、质量轻、热导率低等优点^[5,6], 主要应用在机头、机翼的迎风面等极端部位。美国第 1 代广泛应用于刚性隔热瓦的高发射率涂层为反应固化玻璃涂层(reaction cured glass coating, RCG)^[7]。RCG 涂层选用高硅硼硅酸盐玻璃粉与高硼硼硅酸盐玻璃粉为主要原料, 加入 SiB₄、SiB₆ 作为发射剂。应用在第 2 代隔热瓦上的高发射率涂层为纤维增韧隔热涂层(toughened uni-piece fibrous

insulation coating, TUF^[8])。与 RCG 相比, TUF 同样以活性玻璃粉为主要成分, 但是采用 MoSi₂ 为主要辐射剂。MoSi₂ 在高温下具有优秀的抗氧化性能, 从而使涂层使用温度提高了将近 200 °C。为了进一步提高表面的发射率, 降低表面催化效率, 近年来开发了高效钽基涂层 (high efficiency tantalum-based composite, HETC)^[9]。HETC 以 TaSi₂ 作为主要辐射剂, MoSi₂ 作为第二辐射剂, 加入 SiB₆ 以及硼硅酸盐玻璃作为烧结助剂和结合剂。

目前高发射率耐高温涂层所使用的结构普遍有致密结构、疏松结构以及多层梯度结构。多孔疏松结构具有较高的强度、韧性与热稳定性, 但是容易被气体和液体渗透, 会使发射剂发生氧化, 导致发射率降低^[10]; 致密结构具有较好的抗高温抗氧化和防水的性能, 但是抵御热冲击的能力较差^[11,12]。梯度涂层虽然结合了致密涂层与疏松多孔涂层的优点^[13,14], 但是作为以玻璃作为结合剂的刚性涂层, 依然具有很强的内聚强度, 呈现出刚度大、脆性明显的特征^[13,15,16], 从根本上影响了其力学性能, 成为限制其进一步发展的瓶颈。所以需要从结构设计出发制备新型的高发射率耐高温涂层, 使其具有一定的柔性, 从本质上改变涂层的性质, 从而大幅度地提高涂层的力学性能。

自然界的蛇皮由排列整齐的刚性鳞片和含有弹性胶原纤维的真皮层组成。刚性鳞片使蛇皮可以保护内部的软体组织, 阻挡外部的恶劣环境; 真皮层的连接则可以使鳞片之间产生缝隙, 使蛇皮具有可变形性,

收稿日期: 2019-02-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51472176)

作者简介: 武劲宇, 男, 1994 年生, 硕士生, 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300110, 电话: 022- 27893537, E-mail: 328018639@qq.com

适应蛇身体的自由蠕动^[17]。受蛇皮结构的启发, 本课题组将蛇皮结构与刚性高发射率耐高温涂层相结合, 设计出一种鳞片状柔性高发射率涂层如图 1 所示。黑色的鳞片为刚性的 MoSi_2 -硼硅酸盐玻璃高发射率涂层, 白色的区域为人为制造出的裂纹。在这种结构中, 刚性的鳞片可以提高表面的发射率, 同时能够起到一定的抗冲击、保护内部基体的作用; 而白色的裂纹区域可以提供一定的可变形空间, 使鳞片在一定的范围内可以相对运动, 即可适应柔性基体的变形, 又可缓冲刚性基体的热应力。

1 实验

1.1 刚性隔热瓦基体

本实验所用的基体材料为市售的莫来石纤维砖块(浙江宏达晶体纤维有限公司)。首先, 将其切割至所需的尺寸, 然后, 用 2000 目磨粒的 SiC 砂纸将基体各表面打磨平整, 随后用真空吸尘器对基材进行清洗, 去除表面附着的纤维粉末, 最后进行涂层的制备。

1.2 鳞片状涂层的制备

为了制备具有柔性的鳞片状耐高温涂层, 将浆料法与溶胶-凝胶法相结合。一方面, 利用溶胶-凝胶法中胶体粒子缩聚过程形成的内聚力将发射剂粒子以及其他粒子与基体结合起来; 另一方面, 溶胶干燥过程中, 溶剂发生挥发, 促使内部的活性基团发生聚合反应, 形成凝胶; 凝胶中的溶剂进一步挥发会在涂层中产生毛细管力, 导致涂层的收缩和开裂, 最终获得需要的结构。

首先利用行星式球磨机将熔融石英粉末、碳化硼粉末以及氧化硼粉末按质量比 8.7:1.2:1 混合干磨 4 h, 料/球比为 3:7, 球磨后过 $48\ \mu\text{m}$ (300 目) 筛, 得到混合的硼硅酸盐玻璃结合剂原料。

随后将混合好的硼硅酸盐玻璃结合剂原料、二硅化钼和硅溶胶按质量比 5:3:8 混合, 加入质量分数 0.5% 的聚丙烯酰胺作为分散剂, 质量分数 0.5% 的正辛醇作为消泡剂, 混合球磨 2 h, 料/球比为 4:1, 得到涂层所需的浆料。



图 1 鳞片状柔性涂层的示意图

Fig.1 Schematic diagram of scaly flexible coating

将制备的浆料用毛刷涂刷至事先打磨好的莫来石纤维砖基体上, 在室温下干燥 12 h, 硅溶胶在凝胶过程中由于内聚力的作用而开裂, 形成鳞片状的结构。随后将干燥完全的样品放入马弗炉中烧结 1 h, 最终获得局部致密的鳞片状柔性涂层。

1.3 致密涂层的制备

将 1.2 中得到的混合好的硼硅酸盐玻璃结合剂原料、二硅化钼和去离子水按相同的质量比混合, 随后按照与 1.2 相同的步骤进行操作, 最终获得致密的刚性涂层。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 2a, 2b, 2c 是鳞片状涂层分别在 1100、1200 和 1300 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后的表面扫描电镜照片。从图中可以看到, 在干燥过程中由于溶胶凝胶化过程的体积收缩所产生的裂纹, 裂纹宽度 $100\sim 150\ \mu\text{m}$, 并且随烧结温度的变化, 裂纹宽度没有出现显著变化。被裂纹分割的局部完整区域在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后表面较为粗糙, 存在着未闭合的细小孔洞, 涂层尚未烧结致密; 随着烧结温度提高, 在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 烧后被裂纹分开的局部小区域表面已经平整光滑致密, 整体除了人为制造的裂纹以外没有其他裂纹或者气孔, 说明在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 下除预制的裂纹外, 涂层已经烧结致密。

图 2d, 2e, 2f 是致密涂层分别在 1100、1200 和 1300 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后的表面扫描电镜照片。可以看到无裂纹的均匀涂层在 1300 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后才最终达到致密。在相同成分以及相同面密度的情况下, 相比于致密涂层, 鳞片状涂层的烧结致密温度更低。一方面, 硅溶胶在涂层中起到了结合剂的作用, 将浆料与纤维砖基体结合在一起, 促进了涂层形成连续的结构; 另一方面, 硅溶胶中的 SiO_2 颗粒由于较高的比表面积和活性导致在高温下先于熔融石英结晶, 从而在一定程度上抑制了熔融石英的析晶^[18], 最终有助于涂层的致密化。

图 2g, 2h, 2i 是鳞片状涂层分别在 1100、1200 和 1300 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后的断面扫描电镜照片。涂层的厚度为 $400\sim 500\ \mu\text{m}$, 涂层与基体之间界面结合紧密良好, 烧结温度达到 1200 $^{\circ}\text{C}$ 后涂层截面已平整致密, 与表面扫描图片相一致。

2.2 裂纹的控制

从 2.1 中的分析可知, 对于鳞片状柔性涂层来说, 涂层厚度一定时, 在 1100~1300 $^{\circ}\text{C}$ 范围内裂纹的宽度随烧结温度变化不大, 说明在涂层的烧结过程中(在保证使涂层烧结完全的前提下)改变烧结温度不会改变裂纹的宽窄。随后将不同厚度的涂层在 1300 $^{\circ}\text{C}$ 下

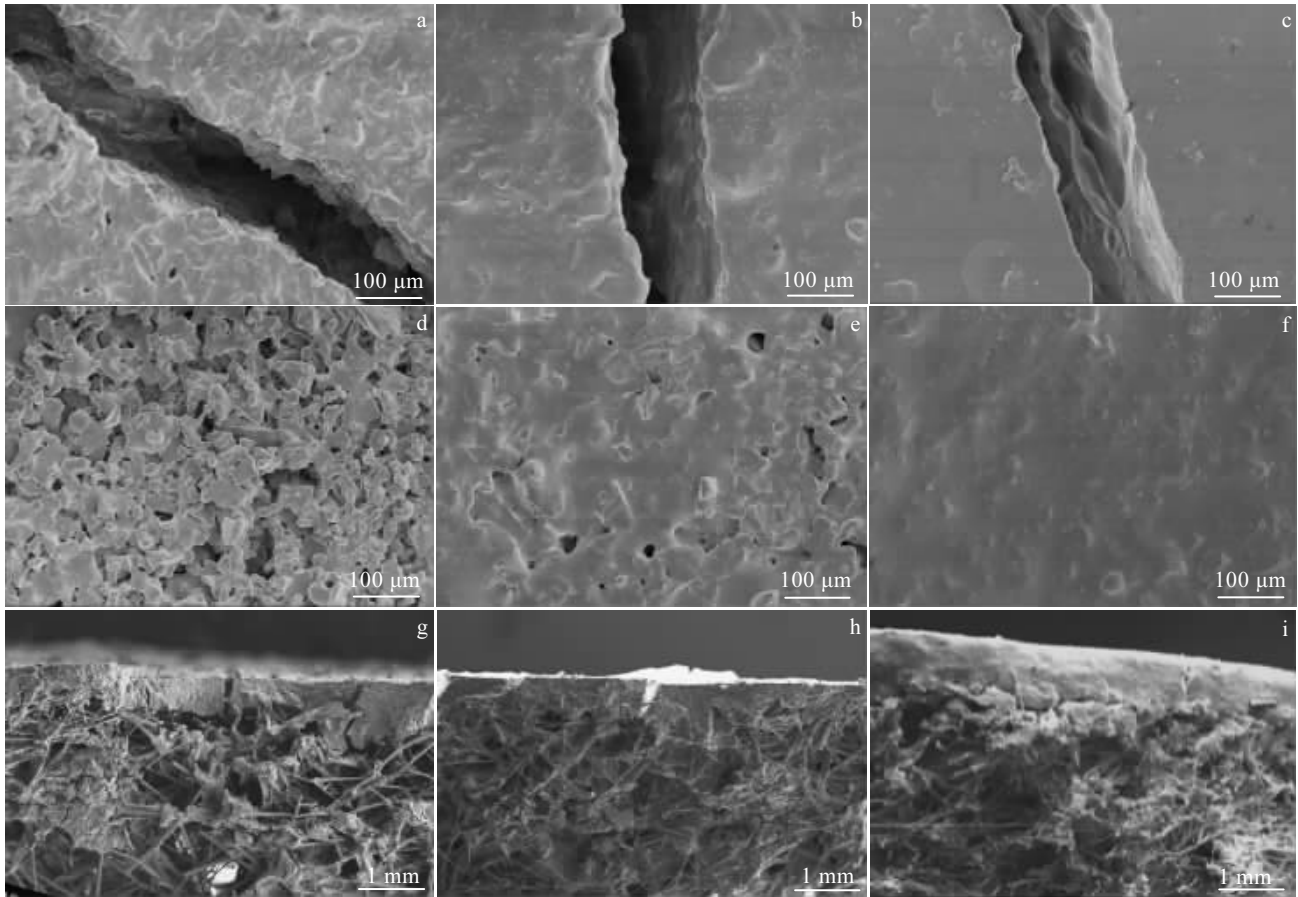


图 2 不同温度烧结的鳞片状涂层表面与断面的扫描电镜照片; 不同温度烧结的刚性涂层表面的扫描电镜照片

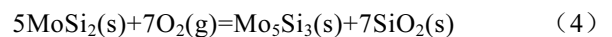
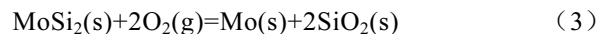
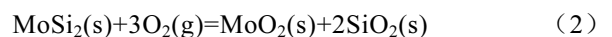
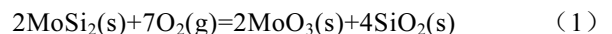
Fig.2 SEM images of the surface of scaly coatings sintered at 1100 °C (a), 1200 °C (b) and 1300 °C (c); cross section of scaly flexible coatings sintered at 1100 °C (g), 1200 °C (h) and 1300 °C (i); surface of rigid and dense coatings sintered at 1100 °C (d), 1200 °C (e) and 1300 °C (f)

进行烧结, 烧结后涂层表面的光镜照片与断面的扫描电镜照片如图 3 所示。从图中可以看到, 当烧结温度一定时, 随着涂层厚度的增加, 涂层烧结后裂纹的宽度更宽。因为随涂层厚度的增加, 干燥形变量增加, 使得涂层整体在干燥过程中产生的收缩与基体间的应力增大, 最终使得干燥后的涂层裂纹宽度增加。但裂纹的结构没有变, 依然是鳞片状裂纹。因此, 可以通过适当调整厚度获得不同裂纹宽度的网状裂纹结构的涂层, 但要进一步减小裂纹宽度需要做其他的调整。

2.3 物相分析

图 4 是鳞片状柔性涂层和刚性致密涂层在不同温度下烧结后的 XRD 图谱。首先通过图 4a 可以看到, 致密涂层和柔性涂层经过 1100 °C 烧结后均存在 MoSi₂ 和硼硅玻璃相, 在 15°~30° 之间的馒头峰证明了硼硅玻璃的存在, 且 2 种涂层中的主晶相均为 MoSi₂。此外, 2 种涂层中均存在 MoSi₂ 氧化后的产物 MoO₂、

Mo 以及 Mo₅Si₃。尽管 MoSi₂ 在 1000 °C 以上具有良好的抗氧化性, 但是其低温下会发生剧烈的氧化^[19,20], 所以在烧制过程中, 2 种涂层均发生了不同程度的氧化:



首先 MoSi₂ 按式 (1) 氧化生成 MoO₃, 接着温度继续升高, 原料中的 B₄C 开始发生氧化。随着烧结进行, 氧分压逐渐降低, C 作为氧化产物出现加剧了氧气的消耗, 所以 Mo 的低价态氧化产物逐渐出现, 如 MoO₂ 和 Mo, 反应式为 (2) 和 (3); 但是因为氧化产生的 MoO₃ 具有非常高的饱和蒸气压, 并且在低于升华点的情况下也有显著的升华现象, 导致最终没有检测到 MoO₃ 的存在。

但是从峰的相对强度可以看到致密涂层中氧化产

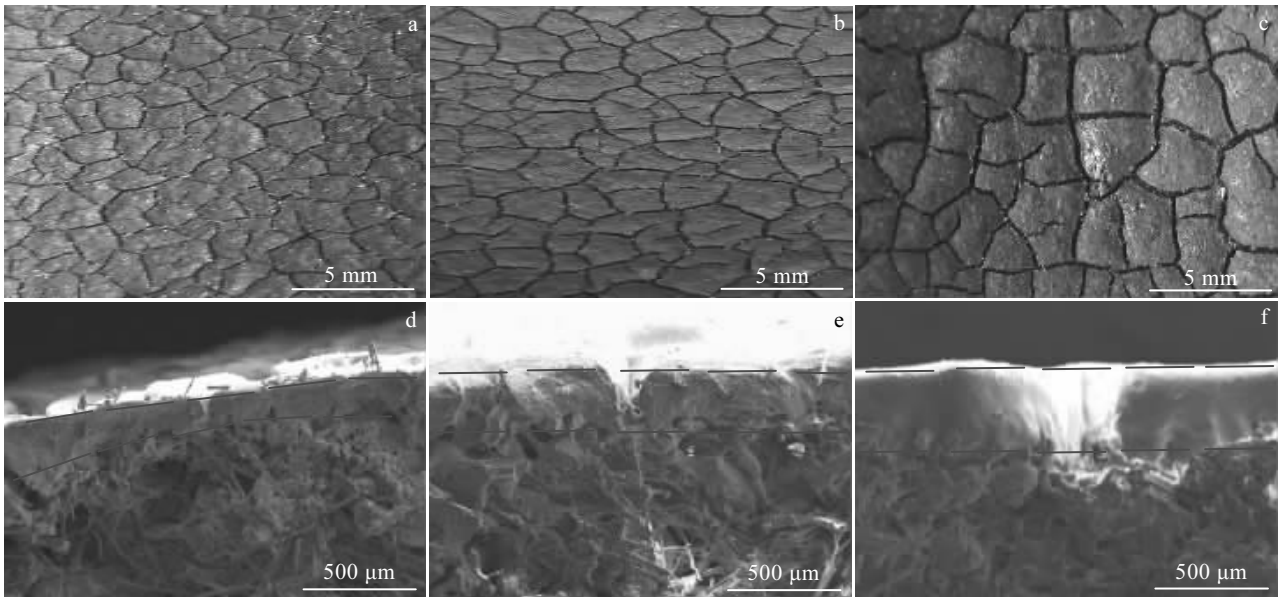


图 3 不同厚度鳞片状柔性涂层在 1300 °C 烧结后的表面光镜照片以及断面的扫描电镜照片

Fig.3 OM images of surface (a~c) and SEM images of cross section (d~f) of scaly flexible coatings with different thicknesses after sintering at 1300 °C: (d) 125 μm; (e) 250 μm; (f) 500 μm

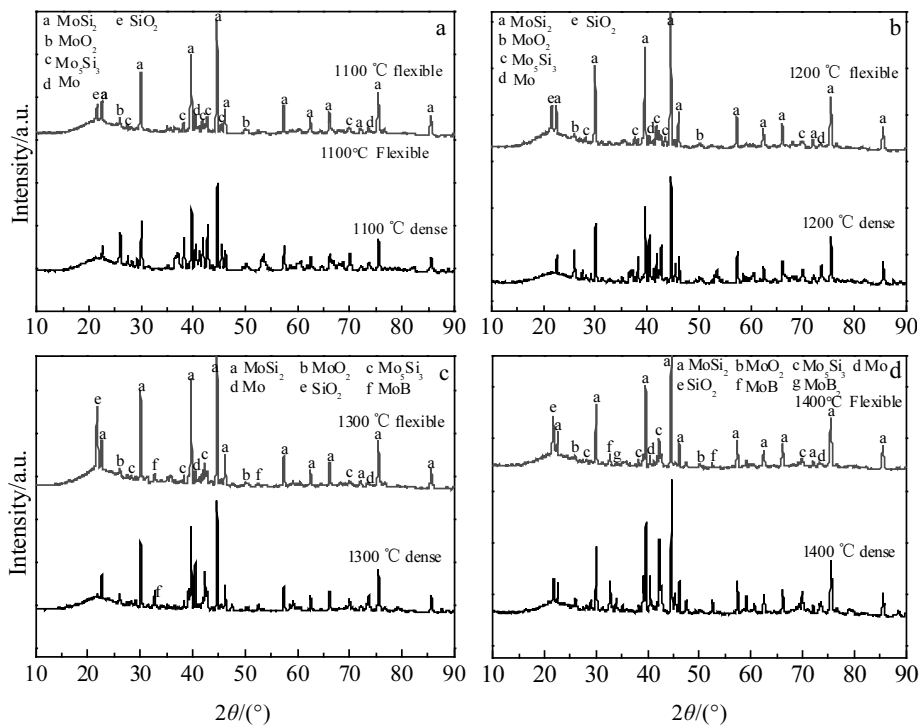


图 4 2 种涂层在不同温度下烧结后的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of two coatings sintered at different temperatures: (a) 1100 °C, (b) 1200 °C, (c) 1300 °C, and (d) 1400 °C

物的量更多，而柔性涂层中 MoSi_2 的比例更高。说明柔性涂层中保留了更多的发射剂 MoSi_2 ，而致密涂层中更多的 MoSi_2 在制备过程中发生氧化变质。采用无

内标的参比强度法对比 1300 °C 烧结后 2 种涂层中剩余发射剂 MoSi_2 的含量^[21,22]，涂层烧结后剩余 MoSi_2 的物质的量与烧结前原料中 MoSi_2 的物质的量的比

(N_{MoSi_2}) 用式 (5) 表示:

$$N_{\text{MoSi}_2} = \left(\frac{RIR_{\text{MoSi}_2} - M_{\text{MoSi}_2}}{I_{\text{MoSi}_2}} \sum_{j=1}^n \frac{I_j n_j}{RIR_j M_j} \right)^{-1} \quad (5)$$

其中, M_j 表示物相 j 的摩尔质量, n_j 代表单分子的物相 j 中含有的 Mo 原子个数。经计算, 鳞片状柔性涂层与刚性致密涂层在 1300 °C 烧结后的 N_{MoSi_2} 分别为 66.53% 和 50.76%。

此外, 在柔性涂层中检测到了石英相的存在。这是因为硅溶胶中的 SiO₂ 粒子在烧结过程中发生了析晶, 硅溶胶中的 SiO₂ 颗粒由于较高的比表面积和活性导致在高温下先于熔融石英结晶^[23]。

对比图 4b 和图 4a 可以发现, 2 种涂层在 1200 °C 烧结后的物相组成与 1100 °C 的相同。而在图 4c 和图 4d 中发现了少量的 MoB 和 MoB₂。这是因为当温度升高到 1300 °C 以上时, MoSi₂ 与原料中的 B₂O₃ 发生了反应, 但是硼钼化合物的熔点均高于 2300 °C, 因此不会在高温下发生变化, 所以不会影响到涂层的耐高温性能。

2.4 力学性能

2.4.1 涂层的抗接触损伤性能

涂层的表面抗接触损伤性能采用赫兹压入法进行测量^[24]。采用的压头为球型压头, 压头的直径为 5 mm, 测试分为定位移以及定载荷 2 种模式。在压缩过程中, 接触面处的多孔基体发生形变, 纤维发生断裂导致基体中的孔隙逐渐被填补, 因此载荷-位移曲线中存在大量波动 (图 5a)。

在定位移 $D=1.0$ mm 模式下, 从图 5a 中可以看到, 相同形变量的情况下刚性致密涂层承受了更高的载荷, 而柔性鳞片状涂层承受的载荷较低。说明相同组成和面密度的情况下, 鳞片状涂层更易形变而致密涂层刚度更大。

而在恒定载荷 $P=20$ N 模式下, 2 种涂层在加载和卸载过程中的载荷-位移曲线见图 5b。从图中可以看到, 卸载曲线没有与加载曲线重合, 并且载荷卸去后曲线没有回到起始点, 存在着一定的残留位移。表明测试样品最终没有恢复到原来的位置, 发生了不可逆变形。但是 20 N 的载荷远没有达到涂层的临界载荷并且 2 种涂层表面均没有观察到损伤, 说明 2 种涂层都发生了多孔基体的屈服。在图中可以看到, 柔性鳞片状涂层卸去载荷后的形变量 (0.0454 mm) 高于刚性致密涂层的形变量 (0.0410 mm)。加载曲线的斜率反映了测试区域的弹性, 因此刚性致密涂层在赫兹接触试验中表现出更大的刚度而鳞片状柔性涂层表现出了更大的弹性; 而卸载曲线上载荷为零时的残余形变反映了测试区域的抵抗形变的能力, 因此刚性致密涂层表现出了更大的

硬度, 鳞片状柔性涂层表现出了更大的柔韧性。

2.4.2 涂层的柔韧性

图 6 是鳞片状柔性涂层和刚性致密涂层在 1300 °C 烧结后进行三点弯曲测试的曲线。测试过程中的加载模式示意图绘于左上角。在三点弯曲试验中, 带有涂层的基体烧结后的力-挠度曲线如图所示。采用三点弯曲试验对涂层的柔韧性进行粗略的比较, 其中断裂

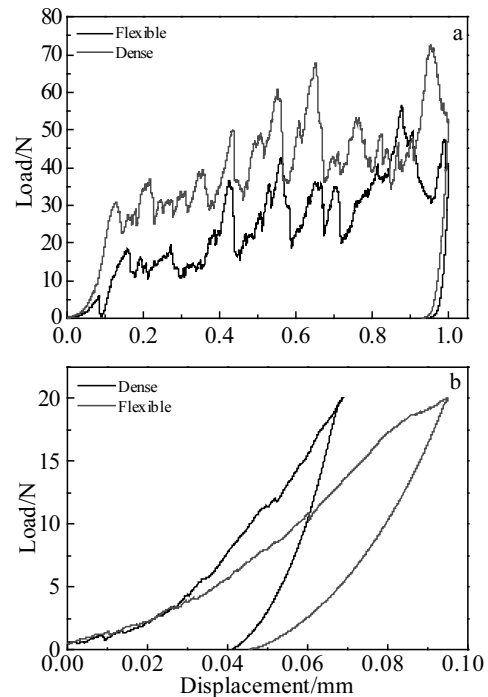


图 5 定位移 $D=1.0$ mm 和定载荷 $P=20$ N 模式下 2 种涂层的赫兹载荷-位移曲线

Fig.5 Hertz load-displacement curves of two coatings under positioning shift $D=1.0$ mm (a) and fixed load $P=20$ N (b)

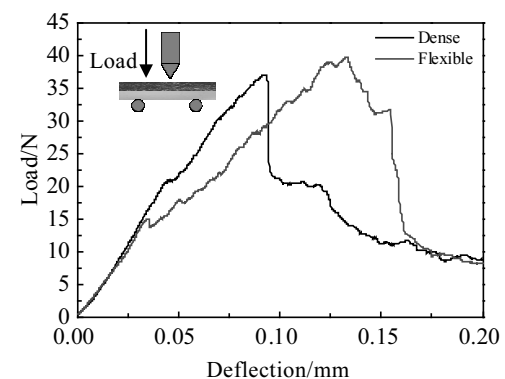


图 6 鳞片状柔性涂层与刚性致密涂层在 1300 °C 下烧结后的三点弯曲试验曲线

Fig.6 Three point bending test curves of scaly flexible coating and rigid compact coating

前较高的弯曲挠度对应较好的柔韧性。

首先可以看到, 在 1300 °C 烧结后柔性涂层在彻底断裂时的载荷略大于致密涂层, 并且相比于致密涂层, 柔性涂层断裂后载荷下降较为缓慢。结合 SEM 照片可知, 柔性涂层的烧结致密温度低于致密涂层, 在 1300 °C 下柔性涂层更加致密。同时硅溶胶作为粘合剂在涂层中提供了粘合强度, 并在莫来石纤维基体上产生压缩应力, 从而增强原始基体。此外, 裂纹形成过程中溶胶层的溶胶裂解也使基体与涂层之间的界面应力得到了分散与缓解。

同时可以看到, 在 1300 °C 烧结后柔性涂层的弯曲挠度明显高于致密涂层, 即相比于致密涂层, 柔性涂层具有更高的形变空间, 在最终断裂前可以承受更多的位移, 拥有更好的柔韧性。这是因为在载荷的作用下柔性涂层中的裂缝为局部的致密区域提供了形变的空间, 释放涂层中的应力, 从而避免了破坏性贯穿裂纹的过早产生; 另一方面, 从断裂面上来看, 致密涂层的断裂路径较短且笔直, 而柔性涂层的断裂路径则更长。当涂层受到外界应力后, 柔性涂层中存在的裂纹起到了增韧的效果, 延长了破坏裂纹的扩展路径, 使得涂层整体可以承受更高的形变量。

2.5 抗热震性能分析

涂层的抗热震性能采用水淬冷法在 1400 °C 与室温之间进行测试。测试过程中首先将带有涂层的样品快速放入在指定温度下保温的箱式高温炉中, 保温 15 min 后取出, 置于保持室温的水浴中, 完成一次热震测试;

15 min 后再次放入高温炉中, 重复进行热震循环测试。

图 7 为刚性致密涂层和鳞片状柔性涂层分别经历了 5 次、10 次以及 15 次热震循环后的表面扫描电镜照片。从图 7a, 7b 可以看到, 柔性涂层经历了 5 次热震循环后表面形貌基本没有变化, 而致密涂层已经开始失去玻璃光泽, 表面变得粗糙且有晶体析出。图 7c, 7d 为 2 种涂层经历 10 次热循环后的表面形貌。经历了 10 次热循环后柔性涂层表面的光泽度开始下降, 但是涂层表面仍然完好, 没有脱落或者剥离。而致密涂层经过 10 次热循环后表面出现微小裂纹, 涂层已经开始失效。图 7e, 7f 为 2 种涂层经过 15 次热循环后表面形貌的宏观照片。可以看到, 柔性涂层在宏观上仍然没有出现破坏, 涂层整体保持完整; 而致密涂层表面已经出现了宏观的贯穿裂纹, 涂层整体已经失效。图 7b、7d 左上角为鳞片状涂层经过 5、10 次热震后表面的宏观扫描电镜照片。再结合图 7f 可以看到, 鳞片状涂层经历 5、10 以及 15 次热震后表面没有出现宏观损伤, 裂纹的宽度也没有发生变化。由于鳞片状柔性涂层存在一定的形变空间, 使得其在热循环中能够释放热应力, 缓解应力集中, 从而避免涂层的过早破坏。

2.6 红外辐射性能分析

在室温下测量了涂层在方向为 20° 下的方向发射率, 测量的波长范围为 1.5~21 μm, 并且可以通过公式计算出近似的平均方向发射率。图 8 为不同波长范围内 2 种涂层在 20° 下的方向发射率以及平均方向发射率。从图 8 中可以看到, 2 种涂层在 1.5~4.5 μm 的

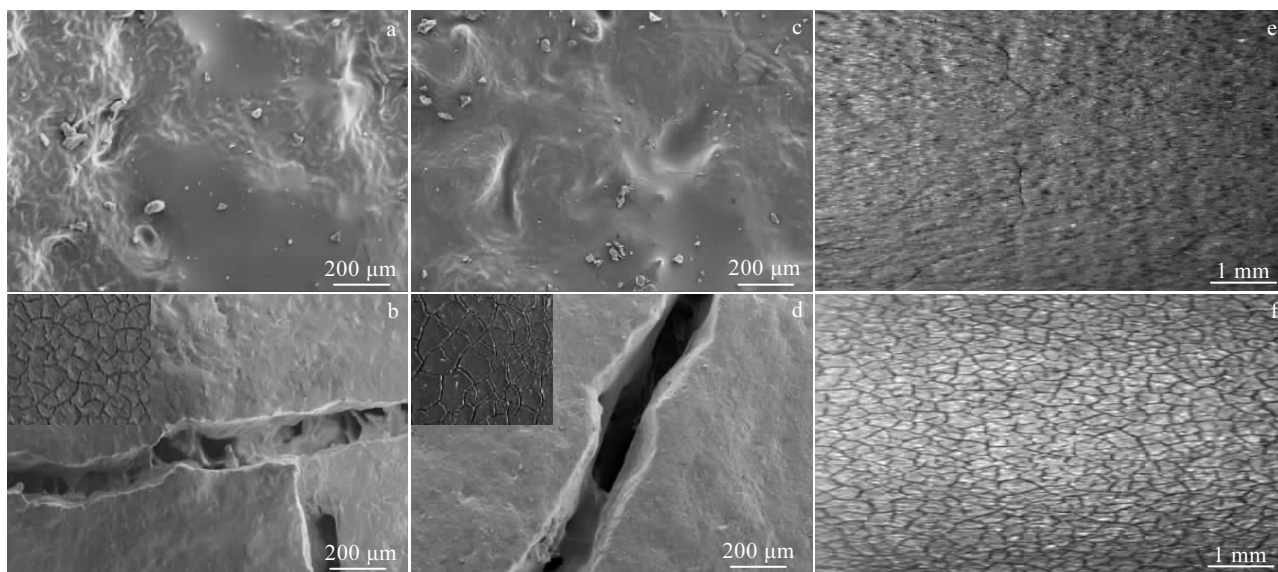


图 7 刚性致密涂层和鳞片状柔性涂层分别经历了 5 次, 10 次, 以及 15 次热震循环后的表面扫描电镜照片

Fig.7 SEM images of rigid compact coatings (a, c, e) and scaly flexible coatings (b, d, f) undergone 5 (a, b); 10 (c, d) and 15 (e, f) thermal shock cycles

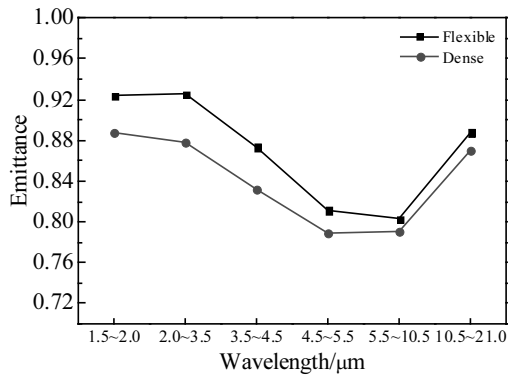


图8 鳞片状柔性涂层和刚性致密涂层在20°下的方向发射率
Fig.8 Directional emissivities of scaly flexible coating and rigid dense coating at 20°

短波长范围内具有非常高的光谱发射率。因为随着温度上升,热辐射主要集中在短波长范围内,所以短波长范围内高的辐射率有利于涂层的耐高温性能。由于鳞片状柔性涂层中剩余发射剂 MoSi₂ 的含量高于刚性致密涂层,同时裂纹的存在提高了涂层的表面粗糙度,使得在鳞片状柔性涂层的方向发射率在各个波长范围内均高于致密涂层。

3 结论

1) 利用浆料法与溶胶-凝胶法相结合,可以制备出具有宏观裂纹的鳞片状柔性耐高温涂层。

2) 与相同组分且在相同温度下烧结的刚性致密涂层相比,鳞片状柔性涂层的鳞片区域更加光滑平整致密,即鳞片状柔性涂层的鳞片更易于致密化,烧结致密温度更低。

3) 与相同组分且在相同温度下烧结的刚性致密涂层相比,鳞片状柔性涂层中发射剂 MoSi₂ 的含量更高,氧化程度更低,从而使得鳞片状柔性涂层具有更高的发射率。

4) 与相同组分且在相同温度下烧结的刚性致密涂层相比,鳞片状柔性涂层的柔韧性更好,在相同的载荷之下拥有更大的位移,在破坏之前可以承受更大的形变,即具有一定的柔性。

5) 与相同组分且在相同温度下烧结的刚性致密涂层相比,鳞片状柔性涂层具有更强的抗热震性能。

参考文献 References

[1] Bertin J J, Cummings R M. *Progress in Aerospace Sciences*[J], 2003, 39(6-7): 511
[2] Lu Q, Hu L, Luo X *et al. Journal of the Chinese Ceramic*

Society[J], 2013, 41(2): 251

- [3] Behrens B, Mark Müller. *Acta Astronautica*[J], 2004, 55(3-9): 529
[4] He X, Li Y, Wang L *et al. Thin Solid Films*[J], 2009, 517(17): 5120
[5] Dong X, Sui G F, Liu J C *et al. Composites Science and Technology*[J], 2014, 100: 92
[6] Liu C, Han J, Zhang X *et al. Carbon*[J], 2013, 59: 551
[7] Goldstein H E, Leiser D B, Katvala V W. *US Patent*, 4093771[P], 1978
[8] Leiser D B, Smith M, Churchward R A *et al. US Patent*, 5079082[P], 1992
[9] Stewart D A, Leiser D B, DiFiore, R R *et al. US Patent*, 7767305B1[P], 2010
[10] Leiser D B, Churchward R, Katvala V *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 1989, 72(6): 1003
[11] Stewart D A, Goldstein H E, Leiser D B. *US Patent*, 4381333[P], 1983
[12] Meng W, Li X, Dong S *et al. Journal of Alloys & Compounds* [J], 2016, 657: 684
[13] Shao G, Wu X, Cui S *et al. Ceramics International*[J], 2016, 42(7): 8140
[14] Wang Y, Su D, Ji H *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2017, 703: 437
[15] Guo Linlin(郭琳琳), Tao Xin(陶鑫), Guo Anran(郭安然) *et al. Materials Review(材料导报)*[J], 2016, 30(19): 119
[16] Shao G, Wu X, Yong K *et al. Surface & Coatings Technology* [J], 2015, 270: 154
[17] Zhang Meixiang(张梅香), Luo Xiaomin(罗晓民), Gui Zurong(桂祖荣) *et al. China Leather(中国皮革)*[J], 1998(8): 14
[18] Zhu Y T, Stan M, Conzone S D *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 1999, 82(10): 2785
[19] Wang Gang(王刚), Zhao Shike(赵世柯), Jiang Guan(江莞). *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2001, 16(6): 1041
[20] Kurokawa K, Houzumi H, Saeki I *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 1999, 261(1-2): 292
[21] Al-Jaroudi S S, Ul-Hamid A, Mohammed A R I *et al. Powder Technology*[J], 2007, 175(3): 115
[22] Omotoso O, Mccarty D K, Hillier S *et al. Clays & Clay Minerals*[J], 2006, 54(6): 748
[23] Zheng Y, Wang S. *Applied Surface Science*[J], 2012, 258(7): 2901
[24] Zhang X C, Xu B S, Wang H D *et al. Materials & Design*[J], 2007, 28(1): 47

MoSi₂-Borosilicate Glass High Emissivity Coating with Scaly Structure and High Temperature Resistance

Wu Jinyu, Du Haiyan, Liu Jiachen, Hu Xiaoxia, Li Lingyu

(Key Laboratory of Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin 300110, China)

Abstract: In order to improve the high rigidity and brittleness of the traditional high temperature resistant coating with high emissivity, inspired by the snake skin structure in the nature, the slurry method was combined with sol-gel method using silica sol as solvent, MoSi₂ as emittance agent, and borosilicate glass as high temperature binder to produce the high temperature resistance coating with flaky structure, some flexibility and high emissivity. Compared with the dense coating which has the same composition, surface density and sintering system, the scaly coating not only ensures its high emissivity, but also has very high flexibility. The mechanical properties including contact damage resistance, thermal shock resistance and bending strength are also improved to varying degrees.

Key words: high temperature resistant coating with high emissivity; scaly structure; flexibility

Corresponding author: Wu Jinyu, Candidate for Master, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300110, P. R. China, Tel: 0086-22-27893537, E-mail: 328018639@qq.com