



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105502946 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 20

(21) 申请号 201510632090. 0

C04B 41/86(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 09. 30

(71) 申请人 航天特种材料及工艺技术研究所

地址 100074 北京市丰台区 7203 信箱 19 分箱

(72) 发明人 鲁胜 张凡 刘斌 苏力军

李文静 赵英民

(74) 专利代理机构 北京君恒知识产权代理事务

所(普通合伙) 11466

代理人 张璐 林潮

(51) Int. Cl.

C03C 8/14(2006. 01)

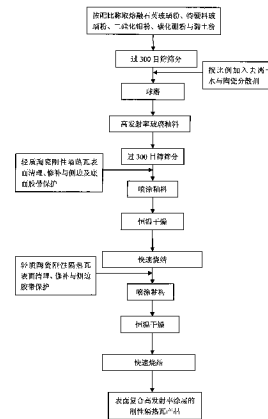
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种高发射率玻璃釉料以及由该釉料制备高发射率涂层的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高发射率玻璃釉料以及高发射率涂层制备方法。具体地说,本发明涉及一种釉料组合物及其在例如陶瓷纤维刚性隔热瓦上形成釉料涂层的应用,所述釉料组合物包含玻璃粉料、水和陶瓷分散剂;优选的是,所述玻璃粉料、水和陶瓷分散剂的质量比为1:2至4:0.01至0.02。本发明还涉及一种在基体上制备釉料涂层的方法,所述方法包括如下步骤:获得所述釉料组合物;在基体的表面上涂布所述釉料组合物,形成釉料涂层;将所述釉料涂层烘干;以及将烘干的所述釉料涂层烧结,由此在所述基体的表面上形成烧结釉料涂层。本发明方法可获得具有半球全谱发射率不低于0.90,服役条件下重复使用100次后半球全谱发射率降幅不大于10%的坚硬而光亮的黑色釉料涂层。



1. 一种釉料组合物,其特征在于:所述釉料组合物包含玻璃粉料、水和陶瓷分散剂;优选的是,所述玻璃粉料、水和陶瓷分散剂的质量比为1:2至4:0.01至0.02。

2. 根据权利要求1所述的釉料组合物,其特征在于,所述玻璃粉料包含熔融石英粉、特硬料玻璃粉、碳化硼粉、二硅化钼粉、和黏土粉;优选的是,所述玻璃粉料包含40质量%至60质量%的熔融石英粉、20质量%至40质量%的特硬料玻璃粉、4质量%至15质量%的碳化硼粉、3质量%至8质量%的二硅化钼粉、和2质量%至8质量%的黏土粉。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于:

所述水为去离子水;和/或

所述陶瓷分散剂选自自由聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、甲基纤维素、pH值为7的聚丙烯酸铵盐、pH值为7的聚甲基丙烯酸铵盐、吐温-80、氨水、聚乙烯醇、聚乙二醇及聚全氟磺酸组成的组;优选的是,所述聚丙烯酸铵盐和/或聚甲基丙烯酸铵盐的pH为7;更优选的是,所述陶瓷分散剂为pH为7的20质量%的聚丙烯酸铵盐水溶液。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其特征在于:

所述玻璃粉料的粒径等于或者小于300目;另外优选的是,所述釉料组合物通过将包含粒径等于或者小于300目的玻璃粉料、去离子水和陶瓷分散剂的混合物于磨机中研磨24至48小时,然后取出再过300目筛而制得;

另外优选的是,所述磨机为球磨机;另外优选的是,球磨机中的浆料体积与球磨小球的表现体积控制为1:1;另外优选的是,球磨机的转速控制为200至400rpm;另外优选的是,球磨小球为氧化锆球,其中直径为1cm、5mm、4mm、3mm、2mm、1mm的小球的质量比为1:1:1:1:1:1。

5. 一种在基体上制备釉料涂层的方法,其特征在于,所述方法采用权利要求1至4中任一项所述的釉料组合物制备釉料涂层。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

(1)获得所述釉料组合物;

(2)在基体的表面上涂布所述釉料组合物,形成釉料涂层;

(3)将所述釉料涂层烘干;以及

(4)将烘干的所述釉料涂层烧结,由此在所述基体的表面上形成烧结釉料涂层;

优选的是,步骤(2)至(4)可以进行两次或者更多次。

7. 根据权利要求5或6所述的方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

(1)获得所述釉料组合物;

(2)在基体的表面上涂布所述釉料组合物,形成第一釉料涂层;

(3)将所涂布的所述第一釉料涂层烘干;

(4)将烘干的第一釉料涂层烧结,由此在所述基体的表面上形成第一烧结釉料涂层;

(5)在所述第一釉料涂层上进一步涂布所述釉料组合物,形成第二釉料涂层;

(6)将所涂布的所述第二釉料涂层烘干;

(7)将烘干的第二釉料涂层烧结,由此在所述基体上的第一釉料涂层的表面上形成第二烧结釉料涂层。

8. 根据权利要求5至7中任一项所述的方法,其特征在于:

涂布第一釉料涂层时的釉料组合物用量为0.01至0.10g/cm<sup>2</sup>,更优选为0.06g/cm<sup>2</sup>;和/

或

涂布第二釉料涂层时的釉料组合物用量为 $0.01$ 至 $0.05\text{g}/\text{cm}^2$ ,更优选为 $0.03\text{g}/\text{cm}^2$ 。

9. 根据权利要求5至8中任一项所述的方法,其特征在于:

所述烧结在 $1000$ 至 $1280^\circ\text{C}$ 的温度进行 $10$ 至 $30$ 分钟,更优选的是,在 $1250^\circ\text{C}$ 烧结 $10$ 分钟,进一步优选的是,所述烧结在马弗炉中进行,最优选的是,在所述烧结温度投放带有经烘干的釉料涂层的基体投放到马弗炉中并且在所述烧结温度取出经烧结的所述基体后自然冷却;和/或

另外优选的是,所述烘干在烘箱中进行,更优选在 $120^\circ\text{C}$ 干燥至少 $24$ 小时;和/或

另外优选的是,所述涂布通过喷涂的方式进行,更优选的是,所述喷涂的压缩空气压力为 $2$ 至 $6\text{MPa}$ ,进一步优选为 $4\text{MPa}$ ;

另外优选的是,所述基体是陶瓷纤维刚性隔热瓦。

10. 根据权利要求1至4中任一项所述的釉料组合物在制备基体上的釉料涂层中的应用,优选的是,所述基体为陶瓷纤维刚性隔热瓦。

## 一种高发射率玻璃釉料以及由该釉料制备高发射率涂层的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于功能复合材料技术领域,具体涉及釉料涂层材料和在基体上尤其是在陶瓷纤维刚性隔热瓦上制备釉料涂层的方法。

### 背景技术

[0002] 使用轻质刚性陶瓷隔热瓦作为飞行器的热防护材料时,一般会在轻质多孔的隔热瓦外表面复合一层高发射率涂层。高发射率涂层可以将飞行过程中产生的气动热的绝大部分辐射回背景空间。此外该涂层还起到表面增强、抗冲刷和防水的作用。

[0003] 美国专利4093771号揭示了一种高反应活性的反应固化玻璃粉(Reaction Cured Glass,RCG)及以RCG为原料的玻璃涂层的制备方法。这种玻璃釉料适合于作为轻质陶瓷瓦洛克希德隔热材料(Lockheed Insulation,LI,美国专利3952083号)的表面涂层使用。典型的RCG涂层配方由97.5质量%的高活性反应固化玻璃粉与2.5质量%四硼化硅助熔剂组成,烧结温度为1150℃,烧结时间为1.5小时。然而,RCG玻璃涂层抗冲击性能差,长时间使用温度不超过1260℃。

[0004] 美国专利5079082号公布了一种强韧化的单片的纤维隔热材料(Toughened Unipiece Fibrous Insulation,TUFI)的制备方法。该专利在RCG玻璃涂层的基础上增加了四硼化硅粉作为涂层烧结助剂。通过减小涂层浆料中颗粒的粒径,使得喷涂涂层浆料时涂层物质更多地渗入到纤维基体中,从而形成梯度的纤维增强复合材料。典型的TUFI涂层配方为77.5质量%RCG玻璃粉、2.5质量%四硼化硅烧结助剂和20质量%二硅化钼高发射率物质。烧结温度为1220℃,烧结时间为90分钟。TUFI涂层比RCG玻璃涂层抗冲击性能大幅度提高,目前作为航天飞机隔热瓦和X-37、X-43、X-51等飞行器隔热瓦表面涂层的主要方案广泛使用。TUFI涂层的长期使用温度不超过2600 ℉(1425℃),尚不能满足飞行器的端头帽、翼前缘等极端高温区域的隔热需求。TUFI涂层与各种牌号的刚性隔热瓦基体都能很好地匹配复合。典型的刚性隔热瓦基体包括LI-900及LI-2200(美国专利3952083号)、FRCI(美国专利4148962号)、HTP(R.P.Banas等,Thermophysical and Mechanical Properties of the HTP Family of Rigid Ceramic Insulation Materials,AIAA-85-1055)、AETB

(D.B.Leiser et.,al.,Options for Improving Rigidized Ceramic Heatshie  
[0005] lds,Ceramic Engineering and Science Proceedings,6,No.7-8,pp.757-768,1985)以及BRI(美国专利6716782B2号)。

[0006] 美国专利7767305B1公布了一种高效钽基陶瓷材料(High Efficiency Tantalum-based Ceramics,HETC)的制备方法。典型的HETC涂层配方为35质量%TaSi<sub>2</sub>,20质量%MoSi<sub>2</sub>,2.5质量%SiB<sub>6</sub>和52.5质量%RCG玻璃粉。烧结温度为1220℃,烧结时间90分钟。HETC涂层配方中TaSi<sub>2</sub>、MoSi<sub>2</sub>及RCG玻璃粉的相对比例可以根据刚性隔热瓦基体的线膨胀系数、发射率指标要求和耐温性指标要求优化设计。HETC涂层不仅适用于上述氧化物陶瓷纤维刚性隔热瓦,也适用于碳纤维基体的刚性隔热瓦。

[0007] 我国从上世纪80年代开始,开展了刚性陶瓷隔热瓦纤维基体的研制工作。山东工业陶瓷研究设计院(中国专利公开号CN 101691138A)公布了一种航天飞机隔热瓦的制备方法。这种航天飞机隔热瓦由50质量%至95质量%的石英纤维、5质量%至50质量%的氧化铝纤维以及0至5质量%的氮化硼粉末烧结剂组成。该专利公布的隔热瓦涂层配方中含有大量碱金属与碱土金属离子,高温下涂层粘度显著降低,限制了隔热瓦的使用温度。航天材料及工艺研究所(中国专利公开号CN 102199042A)公布了一种轻质刚性陶瓷隔热瓦的组成及其制备方法。该种刚性陶瓷隔热瓦由50质量%至100质量%的石英纤维和0质量%至50质量%的莫来石纤维组成,添加陶瓷纤维质量0.01至15质量%的氮化硼粉末烧结剂,同时添加陶瓷纤维质量0至20质量%的碳化硅粉末作为抗红外辐射剂。

[0008] 虽然现阶段我国刚性隔热瓦基体制备技术已经与国际先进水平相当,但是隔热瓦表面高发射率涂层制备技术与国际先进水平还有较大差距,这阻碍了刚性隔热瓦作为飞行器外表面隔热材料使用的进程。因此研发一种具有自主知识产权的刚性隔热瓦表面高发射率涂层釉料配方及涂层制备技术具有极其重要的现实意义。

### 发明内容

[0009] 本发明的技术解决问题是:克服现有高发射率涂层耐温性不足、与刚性隔热瓦基体线膨胀系数匹配性差的缺点,提供一种高发射率玻璃涂层釉料组合物,以及由该釉料组合物制备陶瓷纤维刚性隔热瓦外表面高发射率涂层的方法。该专利是航天特种材料及工艺技术研究所申请的专利CN103467074A的进一步发展和深化。

[0010] 本发明在第一方面提供了一种釉料组合物,其特征在于:所述釉料组合物包含玻璃粉料、水和陶瓷分散剂。在更优选的一些实施方式中,所述玻璃粉料、水和陶瓷分散剂的质量比为1:2至4:0.01至0.02。在进一步优选的实施方式中,所述玻璃粉料包含熔融石英粉、特硬料玻璃粉、碳化硼粉、二硅化钼粉、和黏土粉;优选的是,所述玻璃粉料包含40质量%至60质量%的熔融石英粉、20质量%至40质量%的特硬料玻璃粉、4质量%至15质量%的碳化硼粉、3质量%至8质量%的二硅化钼粉、和2质量%至8质量%的黏土粉。

[0011] 本发明在第二方面提供了一种在基体上制备釉料涂层的方法,其特征在于,所述方法采用权利要求1至4中任一项所述的釉料组合物制备釉料涂层。在更优选的一些实施方式中,所述方法包括如下步骤:(1)获得所述釉料组合物;(2)在基体的表面上涂布所述釉料组合物,形成釉料涂层;(3)将所述釉料涂层烘干;以及(4)将烘干的所述釉料涂层烧结,由此在所述基体的表面上形成烧结釉料涂层;优选的是,步骤(2)至(4)可以进行两次或者更多次,例如为进行两次。

[0012] 本发明在第三方面还提供了本发明第一方面所述的釉料组合物在制备基体上的釉料涂层中的应用,尤其是在制备陶瓷纤维刚性隔热瓦的釉料涂层中的应用。

[0013] 本发明与现有技术相比有益效果为:

[0014] (1)本发明所制备的釉料涂层具有高发射率,可在1300℃环境中长时间可重复使用,耐温性能能够介于美国的RCG涂层与TUF1涂层之间,但是显著优于国内所公布的刚性隔热瓦涂层,为制备陶瓷纤维刚性隔热瓦提供了一种在耐温性上可供选择的或者说是更优的技术方案。

[0015] (2)本发明新制备的高发射率釉料涂层的半球全谱发射率为0.9,显著高于RCG与

TUFI涂层的发射率,后者为0.80至0.85。

[0016] (3)该釉料涂层实现了低温烧结高温使用,即在烧结时发生了不可逆化学反应,并且反应产物在烧结温度以上仍然稳定。

[0017] (4)该釉料涂层在模拟服役条件下可重复使用100次而发射率衰减不大于10质量%。

[0018] 本发明釉料组合物适用于在基体的外表面尤其是在轻质陶瓷纤维刚性隔热瓦的外表面上制备高发射率涂层。表面复合高发射率涂层的轻质陶瓷纤维刚性隔热瓦可用作飞行器的外表面热防护材料。

## 附图说明

[0019] 图1本发明的高发射率涂层釉料及刚性隔热瓦表面高发射率涂层制备的工艺流程图

## 具体实施方式

[0020] 下文将通过具体实施方式对本发明进行进一步的说明,但是本发明并不限于这些述及的具体实施方式。

[0021] 如上所述,本发明在第一方面提供了一种釉料组合物,所述釉料组合物包含玻璃粉料、水和陶瓷分散剂。在一些优选的实施方式中,所述玻璃粉料、水和陶瓷分散剂的质量比为1:2至4:0.01至0.02,例如,在质量比值1为的玻璃粉料的情况下,所述水的质量比值可以为2、3或4,所述陶瓷分散剂的质量比值可以为0.01、0.015或0.02。

[0022] 在一些实施方式中,所述玻璃粉料包含熔融石英粉、特硬料玻璃粉、碳化硼粉、二硅化钼粉、和黏土粉。在一些优选的实施方式中,所述玻璃粉料包含40质量%至60质量%例如为40、50或60质量%的熔融石英粉(例如为40、50、60质量%)、20质量%至40质量%(例如为20、30或40质量%)的特硬料玻璃粉、4质量%至15质量%(例如为4、5、6、7、8、9、11、12、13、14或15质量%)的碳化硼粉、3质量%至8质量%(例如为3、4、5、6、7或8质量%)的二硅化钼粉、和2质量%至8质量%(例如为2、3、4、5、6、7或8质量%)的黏土粉。

[0023] 在本发明中,本发明对所述水没有特别的限制,只有水质不影响所形成的釉料涂层的性能即可。但是在一些优选的实施方式中,所述水为去离子水。

[0024] 在一些实施方式中,所述陶瓷分散剂选自聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、甲基纤维素、pH值为7的聚丙烯酸铵盐、pH值为7的聚甲基丙烯酸铵盐、吐温-80、氨水、聚乙烯醇、聚乙二醇及聚全氟磺酸组成的组。在另外一些优选的实施方式中,所述聚丙烯酸铵盐和/或聚甲基丙烯酸铵盐的pH为7。在更优选的一些实施方式中,所述陶瓷分散剂为pH为7的20质量%的聚丙烯酸铵盐水溶液。

[0025] 在一些实施方式中,所述玻璃粉料的粒径等于或者小于300目,粒径过大可能会影响最后形成的釉料涂层的性能。在另外一些优选的实施方式中,所述釉料组合物通过将包含玻璃粉料、去离子水和陶瓷分散剂的混合物于磨机中研磨24至48小时,然后取出再过300目筛而制得;优选的是,所述磨机为球磨机。另外优选的是,所述玻璃粉料在研磨之前经过300目筛进行筛分,也就是说,所述玻璃粉料在研磨前就已经具有等于或者小于300目的粒径。

[0026] 本发明在第二方面提供了一种在基体上制备釉料涂层的方法,所述方法采用本发明第一方面所述的釉料组合物制备釉料涂层。

[0027] 在一些实施方式中,所述方法包括如下步骤:(1)获得所述釉料组合物;(2)在基体的表面上涂布所述釉料组合物,形成釉料涂层;(3)将所述釉料涂层烘干;以及(4)将烘干的所述釉料涂层烧结,由此在所述基体的表面上形成烧结釉料涂层。优选的是,上述涂布、烘干和烧结步骤,即步骤(2)至(4),可以进行两次或者更多次;更有选的是,步骤(2)至(4)可以进行两次。

[0028] 在步骤(2)至(4)重复两次的情况下,所述方法可以包括如下步骤:(1)获得所述釉料组合物;(2)在基体的表面上涂布所述釉料组合物,形成第一釉料涂层;(3)将所涂布的所述第一釉料涂层烘干;(4)将烘干的第一釉料涂层烧结,由此在所述基体的表面上形成第一烧结釉料涂层;(5)在所述第一釉料涂层上进一步涂布所述釉料组合物,形成第二釉料涂层;(6)将所涂布的所述第二釉料釉料烘干;(7)将烘干的第二釉料涂层烧结,由此在所述基体上的第一釉料涂层的表面上形成第二烧结釉料涂层。其中,步骤(5)至(7)为步骤(2)至(4)的重复。

[0029] 在一些实施方式中,在步骤(2)至(4)重复两次的情况下,在涂布第一釉料涂层时的釉料组合物用量为 $0.01$ 至 $0.10\text{g}/\text{cm}^2$ (例如为 $0.01$ 、 $0.02$ 、 $0.03$ 、 $0.04$ 、 $0.05$ 、 $0.06$ 、 $0.07$ 、 $0.08$ 、 $0.09$ 或 $0.10\text{g}/\text{cm}^2$ );更优选为 $0.06\text{g}/\text{cm}^2$ 。涂布第二釉料涂层时的釉料组合物用量为 $0.01$ 至 $0.05\text{g}/\text{cm}^2$ (例如为 $0.01$ 、 $0.02$ 、 $0.03$ 、 $0.04$ 或 $0.05\text{g}/\text{cm}^2$ ),更优选为 $0.03\text{g}/\text{cm}^2$ 。本发明人惊讶地发现,两次喷涂烧结工艺能够提供光洁度并且不容易开裂,据推测这可能与颗粒堆积情况和所产生的应力大小有关。

[0030] 在一些优选的实施方式中,所述烧结的烧结温度为 $1000$ 至 $1280^\circ\text{C}$ (例如为 $1000$ 、 $1050$ 、 $1100$ 、 $1150$ 、 $1200$ 、 $1250$ 或 $1280^\circ\text{C}$ ),烧结时间为 $10$ 至 $30$ 分钟(例如为 $10$ 、 $20$ 或 $30$ 分钟);在更优选的实施方式中,在 $1250^\circ\text{C}$ 烧结 $10$ 分钟。

[0031] 本发明对烘干和烧结的具体方式例如所用的设备没有特别限制。但是在更优选的一些实施方式中,所述烘干在烘箱中进行,和/或所述烧结在马弗炉中进行。

[0032] 本发明对涂布釉料涂层的方式没有特别限制,但是优选通过喷涂的方式进行。

[0033] 本发明对基体没有特别限制,只要基体适合于使用所述釉料组合物形成涂层。更优选的是,所述基体适合于使用所述釉料组合物通过烘干和烧结的方式形成涂层。进一步优选的是,所述基体是陶瓷纤维刚性隔热瓦,例如在飞行器上使用的轻质陶瓷纤维刚性隔热瓦。

[0034] 本发明在第三方面还提供了本发明第一方面所述的釉料组合物在制备基体上的釉料涂层中的应用。优选的是,所述基体为陶瓷纤维刚性隔热瓦。

[0035] 本发明通过使用玻璃粉料、去离子水和陶瓷分散剂为原料通过粉碎、混合、球磨等工序制备出一种高发射率玻璃釉料,该釉料适合于制备轻质刚性陶瓷隔热瓦表面高发射率涂层。在一个具体的实施方式中,所述玻璃粉料包含 $40$ 质量%至 $60$ 质量%的熔融石英粉, $20$ 质量%至 $40$ 质量%的特硬料玻璃粉, $4$ 质量%至 $15$ 质量%的碳化硼粉, $3$ 质量%至 $8$ 质量%的二硅化钼粉以及 $2$ 质量%至 $8$ 质量%的黏土粉。可以将上述玻璃粉料分别过 $300$ 目筛后按质量配比加入球磨罐中,再加入去离子水和陶瓷分散剂。玻璃釉料、去离子水与陶瓷分散剂三者的质量比为 $1:2$ 至 $4:0.01$ 至 $0.02$ 。球磨机中的浆料体积与球磨小球的表观体积控制为

1:1,球磨机转速控制为200至400rpm。球磨小球为氧化锆球,其中直径为1cm、5mm、4mm、3mm、2mm、1mm的小球的质量比为1:1:1:1:1:1。上述浆料在球磨机上球磨24至48小时后得到具有高发射率的玻璃釉料组合物。

[0036] 在本发明中,所述玻璃粉料中的二硅化钼粉起到提高涂层发射率的作用。碳化硼粉是一种高温助熔剂,高温下氧化生成三氧化二硼,并同时放出大量的反应热(式1)。反应生成的三氧化二硼与熔融石英玻璃粉在高温下熔融形成涂层的连续相,而二硅化钼高发射率物质作为弥散相被熔融硼硅玻璃包裹。添加特硬料玻璃粉以调节涂层的线膨胀系数,使之更好地与刚性隔热瓦纤维基体的线膨胀系数相匹配。添加黏土是为了调节涂层釉料的粘度,使得该涂料的流变性能更适合于喷涂作业。

[0037]  $B_4C+4O_2=2B_2O_3+CO_2(g)+\Delta H$

[0038] 式I

[0039] 如上所述,所述陶瓷分散剂可以选自由聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、甲基纤维素、pH值为7的聚丙烯酸铵盐、pH值为7的聚甲基丙烯酸铵盐、吐温-80、氨水、聚乙烯醇、聚乙二醇及聚全氟磺酸组成的组,其中pH值为7的聚丙烯酸铵盐与该玻璃釉料相容性尤佳。不添加陶瓷分散剂的玻璃釉料在浆料球磨完过筛后20分钟即明显分层,上层为水,下层的玻璃粉已严重地沉降,而添加了陶瓷分散剂的玻璃釉料,本发明人发现即使静置1个月后仍观察不到明显分层。

[0040] 本发明还提供了使用本发明第一方面所述的釉料组合物在基体上制备釉料涂层的方法。在一个具体的实施方式中,所述方法为一种轻质刚性陶瓷隔热瓦表面高发射率涂层的制备方法。例如,可以将轻质刚性陶瓷隔热瓦在马弗炉中600℃处理30分钟,以完全清除机加过程中和手拿持运输等过程中附着到刚性隔热瓦表面的油污、粉尘等杂质,以防表面杂质会影响刚性隔热瓦表面高发射率涂层的外观质量。

[0041] 马弗炉冷却后将隔热瓦取出,使用胶带或工装保护不需要喷涂层的隔热瓦表面,一般在隔热瓦的厚度方向靠低温面一侧设计5mm厚的涂层空隙,以保证刚性隔热瓦在高温服役时刚性隔热瓦纤维基体孔隙中的空气受热后能通过这些无涂层区域散逸至背景空间中。

[0042] 使用刚性隔热瓦万能修补料提前修补刚性隔热瓦表面的缺陷,这些缺陷可以表现为划痕、微小凹坑或局部因磕碰引起的掉角等。

[0043] 将保护和修补好的刚性隔热瓦放在喷涂工装上,使用喷枪将釉料喷涂至隔热瓦表面。喷涂的压缩空气压力为2至6MPa,优选的气压为4MPa。玻璃釉料的用量为0.02至0.10g/cm<sup>2</sup>。

[0044] 将喷涂后的刚性隔热瓦转移至洁净的烘箱中,120℃干燥至少24小时,充分除去基体中的水分。

[0045] 釉料涂层的烧结优选使用快速烧结方式。烧结温度为1000至1280℃,保温时间为5至60分钟。在本发明中,快速烧结是指提前将马弗炉升温至所需烧结温度,在该温度条件下打开炉门,将上述烘干了的刚性隔热瓦迅速放入马弗炉中,关闭炉门烧结,达到所需保温时间后打开炉门,在该温度下将刚性隔热瓦取出,在空气中自然冷却。通过自然冷却工艺,由于涂层与纤维基体的线膨胀系数不同,在涂层与刚性隔热瓦纤维基体间残余压应力,本发明人发现,在本发明中,采用这种快速烧结方式有利于提高涂层与刚性隔热瓦纤维基体的



结合力。

[0046] 再重复上述胶带保护、喷涂、烘干与烧结工序一次,得到表面复合了高发射率涂层的刚性隔热瓦产品。根据设计所需要的涂层性能要求,所述喷涂、烘干和烧结工序可多次重复施行。

[0047] 对于该领域内有经验的工艺人员来说,根据本发明所公开的内容,很容易理解可以根据基体例如刚性隔热瓦基体差异、涂层发射率性能要求、涂层抗冲击性能要求等调整本发明的涂层配方和烧结温度。其中陶瓷助熔剂可以是碳化硼粉、四硼化硅粉、六硼化硅粉或硼粉等中的一种或几种的混合物。四硼化硅粉和碳化硼粉是较好的选择。高发射率物质可以是二硅化钼、二硅化钽、二硅化汞、二硅化钨等粉末中的一种或几种的混合物。其中二硅化钼具有较高发射率,而二硅化钽高温下的化学惰性很强,可以明显提高涂层的耐温性和抗氧化性。为了提高涂层的抗冲击性,还可以向玻璃粉料中添加短陶瓷纤维、晶须等来提高涂层的韧性。适用的增韧材料包括并不限于石英纤维、氧化铝纤维、氧化铝晶须、硅酸铝纤维、莫来石纤维、莫来石晶须、氧化锆纤维、氧化锆晶须、碳化硅纤维、碳化硅晶须等。所述多次重复喷涂工序每次喷涂的釉料配方可以通过微调而有所不同,但相互之间的线膨胀系数需要匹配,以保证涂层烧结后冷却过程中不发生翘曲或皲裂。

[0048] 以下通过实施例详细说明本发明,但是本发明不限于这些实施例。

[0049] 实施例1制备高发射率玻璃釉料

[0050] 将以下原料先分别过300目筛:熔融石英粉、特硬料玻璃粉、碳化硼粉、二硅化钼粉及黏土粉。然后按照以下用量称取两份过筛后的原料:每份包括熔融石英粉140克、特硬料玻璃粉40克、碳化硼粉20克、二硅化钼粉10克、黏土粉10克。将上述两份粉体分别装入两个容积为2升的球磨罐中,向球磨罐中加入660克去离子水,4.0克浓度为20质量%、pH值为7的聚丙烯酸铵盐水溶液,每个球磨罐中装入积累体积为700毫升的氧化锆球磨小球。将球磨罐放在卧式工业球磨机上,调整转速为500转/分钟,球磨24小时。将球磨后的浆料经过300目的筛网过滤,收集滤液,得到具有高发射率的釉料组合物。

[0051] 除了下表1所示的内容之外,以与实施例1相同的方式制备釉料组合物(玻璃粉料总量与实施例1相同,均为220g,但是比例有所不同)。

[0052] 表1不同配方的釉料组合物及其沉降观察结果

实施例	玻璃粉料					比例	沉降分 数	发射 率	
	熔融石英	特硬料玻璃	碳化硼	二硅化钼	黏土				
[0053]	2	20	30	10	5	5	1:3:0.02	1	0.95
	3	40	30	10	5	5	1:3:0.02	2	0.93
	4	60	30	10	5	5	1:3:0.02	3	0.85
	5	80	30	10	5	5	1:3:0.02	4	0.80
	6	50	20	10	5	5	1:3:0.02	2	0.87
	7	50	40	10	5	5	1:3:0.02	3	0.84
	8	50	30	4	5	5	1:3:0.02	1	0.82
	9	50	30	15	5	5	1:3:0.02	3	0.95
	10	50	30	10	3	5	1:3:0.02	2	0.80
	11	50	30	10	8	5	1:3:0.02	3	0.95
[0054]	12	50	30	10	5	2	1:3:0.02	3	0.85
	13	50	30	10	5	8	1:3:0.02	1	0.83
	14	50	30	10	5	5	1:2:0.02	1	0.92
	15	50	30	10	5	5	1:4:0.02	1	0.92
	16	50	30	10	5	5	1:3:0.01	3	0.92
	17	50	30	10	5	5	1:4:0.01	2	0.92
	18	50	30	10	5	5	1:3:0.02	1	0.92

[0055] 实施例19制备高发射率涂层

[0056] 用压缩空气将刚性隔热瓦基体表面的粉尘吹净,再放入600℃马弗炉中处理30分钟,以完全除去加工、搬运过程中残留在隔热瓦表面的油污等。将隔热瓦基体表面的微小缺陷进行修补。然后用胶带将刚性隔热瓦的侧面呼吸区及底面(不做涂层的区域)保护起来,放置到喷涂工装上准备喷涂。调节压缩空气的压力至4MPa进行喷涂。按照0.06g/cm<sup>2</sup>的浆料用量将实施例1的釉料组合物喷涂至隔热瓦表面和侧面。将喷涂后的隔热瓦置于空气中干燥至少2小时,然后放入80℃烘箱中干燥2小时,再转移至120℃烘箱中烘至恒重,时间至少2小时。预先将马弗炉升温至1250℃,剥除隔热瓦侧面和底面的保护胶带,将烘干的表面喷有玻璃釉料的隔热瓦迅速放入1250℃马弗炉中,烧结10分钟后,迅速地从1250℃马弗炉中取出。隔热瓦在空气中自然冷却后,得到表面复合灰黑色涂层的刚性隔热瓦。将半成品刚性隔热瓦按照0.03g/cm<sup>2</sup>的玻璃釉料用量再次喷涂一次,重复烘干、快速烧结和速冷过程,得到表面复合了坚硬而光亮的黑色玻璃釉质涂层的刚性隔热瓦产品。该涂层半球全发射率测试结果为0.90,该涂层在经过1200℃,10分钟的热冲击循环100次后再次测量其半球全发射

率,结果为0.82。

[0057] 实施例20聚丙烯酸铵陶瓷分散剂对釉料分散效果的影响

[0058] 基本配方与工艺与实施例1完全相同,但是不加上述聚丙烯酸铵陶瓷分散剂。将由实施例1和不加上述聚丙烯酸铵陶瓷分散剂的上述配方得到的玻璃釉料分别取少量放入两个沉降管中静置,观察其沉降过程。发现不加上述聚丙烯酸铵陶瓷分散剂的上述配方的釉料组合物放置20分钟后玻璃粉料已明显沉降,而实施例1的釉料组合物放置1个月后玻璃粉料仍观察不到明显的沉降。由此可知,聚丙烯酸铵陶瓷分散剂的加入改善了玻璃釉料的悬浮特性,使得工艺人员喷涂高发射率涂层釉料时不需要一直搅拌釉料,更有利于获得均匀的涂层品质。

[0059] 类似地,观察了实施例2至18所制得的釉料组合物在一个月后的沉降情况,并将沉降程度分为4级:1为没有沉降;2为略有沉降;3为明显沉降;4为严重沉降。结果见表1。

[0060] 实施例21通过调节釉料制备工艺改善涂层的抗冲击性能

[0061] 基本配方与工艺与实施例1完全相同,但是第一遍喷涂用的釉料球磨时间为48小时,因此釉料中的固体颗粒粒径更小,釉料粘度更低,更易于渗入刚性隔热瓦纤维基体中。显微镜下观察涂层切面结果表明,实施例1的涂层渗入隔热瓦纤维基体深度约50微米,而改变球磨时间后所得的釉料组合物的涂层渗入隔热瓦纤维基体深度约150微米。实施例1烧结后的涂层在0.1焦耳的冲击能下被砸出的坑深度为200微米,凹坑周围的涂层有少量破损,而改变球磨时间后所得的涂层在该冲击条件下完好无损。

[0062] 实施例22通过调节釉料配方提高涂层的发射率

[0063] 基本配方与工艺与实施例1相同,所不同的是第一遍喷涂用的玻璃釉料中石英粉用量降低为130克,二硅化钼粉用量增加为20克,其余各组分用量与实施例1相同。第二遍喷涂使用与实施例1相同的釉料组合物。该实施例最终得到的高发射率涂层半球全发射率为0.92,高于实施例1的涂层发射率0.90。

[0064] 以与实施例19相同的方式,使用实施例2至18的釉料组合物制备釉料涂层并以相同方式检测其发射率(结果见表1)

[0065] 实施例23涂层烧结程序对涂层性能的影响

[0066] 按照实施例1制备釉料组合物,按照实施例19所述程序喷涂釉料组合物,制备了5个试样,将试样在不同烧结程序下烧结,观察制备的涂层的外观质量(表1)。

[0067] 表2不同烧结程序对涂层质量的影响

[0068]

试样编号	烧结程序	涂层质量描述
1	第一遍 1000℃保温 10 分钟, 第二遍 1000℃保温 10 分钟	灰黑色, 仅有少量连续玻璃釉特征, 颗粒感强, 生烧
2	第一遍 1100℃保温 10 分钟, 第二遍 1100℃保温 10 分钟	灰黑色, 涂层质量稍好于试样 1, 涂层表面粗糙, 生烧

[0069]

3	第一遍 1250℃保温 10 分钟， 第二遍 1250℃保温 10 分钟	亮黑色，涂层表面光滑，具有明显玻璃釉特征，正烧
4	第一遍 1280℃保温 10 分钟， 第二遍 1280℃保温 10 分钟	黑色，涂层表面光滑，具有玻璃釉特征，但颜色发暗，过烧
5	将试样 3 再次放入 1400℃马弗炉中保温 10 分钟	涂层由亮黑色变为暗黑色，连续玻璃釉层上出现气泡，陶瓷瓦纤维基体略微收缩。
6	1250℃保温 20 分钟，浆料用量为 0.09g/cm <sup>2</sup>	亮黑色，涂层表面皴裂

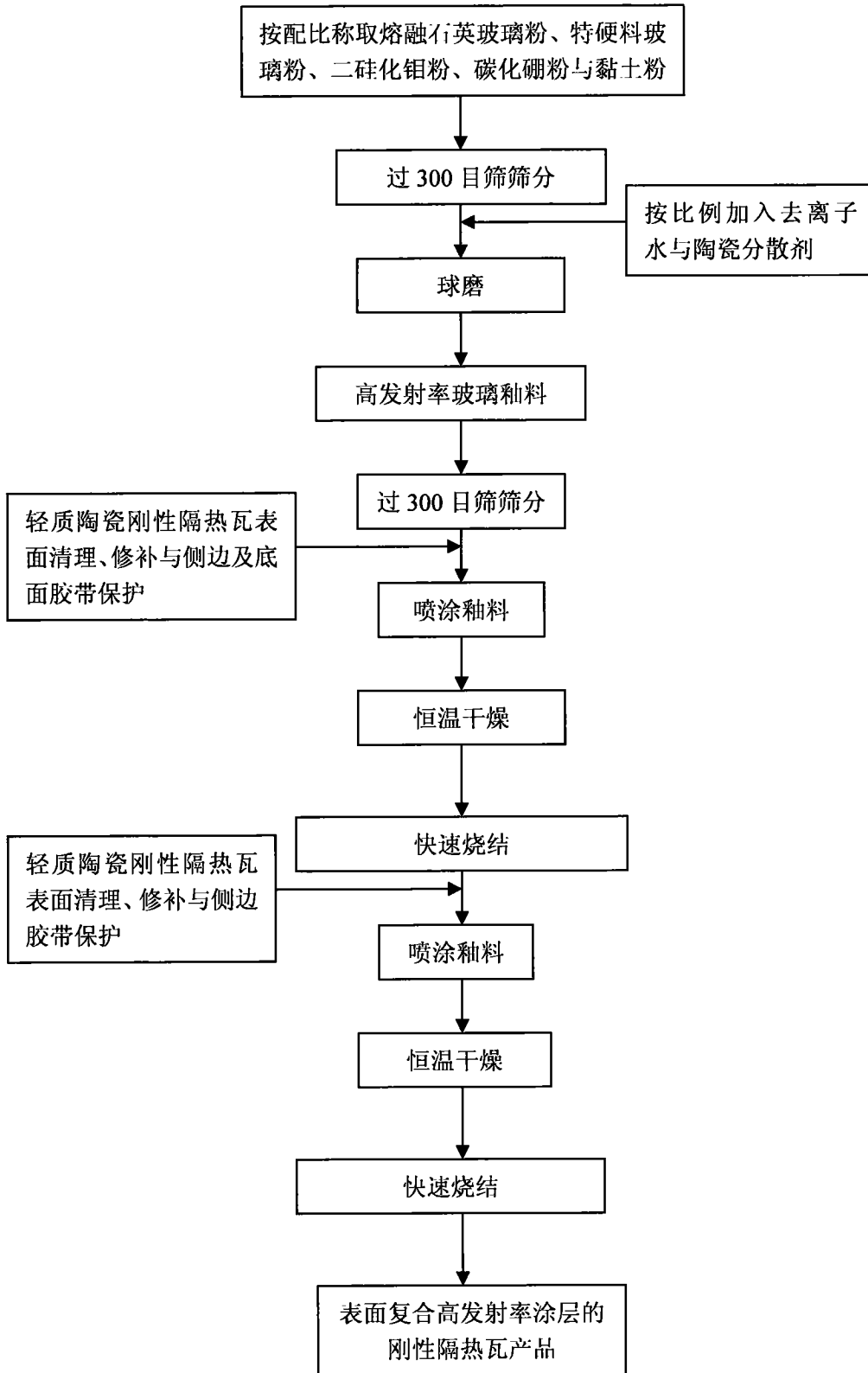


图1