

耐烧蚀防热隔热涂层的研制

张海鹏 马天信 张新航 张崇耿

(西安长峰机电研究所,西安 710065)

文 摘 根据某大型固体火箭发动机的飞行工作特性,在研究涂层的防热隔热机理的基础上,采用环氧改性有机硅树脂为基体树脂,加入耐温梯度分解混合填料及添加剂等制备了一种外防热涂层,并通过 $L_9(3^3)$ 正交实验确定了无机混合填料组分多聚磷酸铵、氢氧化铝和硼酸的最佳用量分别为4份、6份、3份。最后确定的涂层最佳配方试验结果:线烧蚀率为0.116 mm/s,热导率为0.28 W/(m·K),密度为1.28 g/cm³,附着力为11.84 MPa,表明该涂层具有良好的防热隔热性能且综合性能优良,满足了该固体火箭发动机的外部防热需求。

关键词 耐烧蚀,防热隔热,涂层

Development of Ablation and Heat-Resistant and Heat Insulation Coating

Zhang Haipeng Ma Tianxin Zhang Xinhang Zhang Chong耿

(Xi'an Changfeng Research Institute of Mechanism and Electricity, Xi'an 710065)

Abstract According to identity of flying task in some solid rocket motor as well as the mechanism study of heat-resistant and heat insulation of coating, a kind of heat-resistant and heat insulation coating was prepared on the basis of epoxy resin grafted by silicone, mixed by temperature-resistant mixture filling and additive. The optimum parts of poly-phosphate ammonium, aluminium hydroxide and boric acid are 4, 6, 3 respectively, by using $L_9(3^3)$ orthogonal experiment. The results of the coating tests of the final optimum prescription: its line ablation rate is 0.116 mm/s, the heat conductivity is 0.28 W/(m·K), the density is 1.28 g/cm³, the adhesion strength is 11.84 MPa, all show that the coating is of good combination of performances, especially good heat-resistant and heat insulation characteristics, which can satisfy the need of requirement of outer heat-resistant in solid rocket motor.

Key words Ablation-resistang, Heat-resistant and heat insulation, Coating

0 引言

某大型高过载固体火箭发动机在工作时,最大飞行速率为 $Ma=5$,飞行时间为142 s。由于气动摩擦产生高温,其外部温度在很短时间内达到500℃,前部干扰区瞬时最高温达到800℃,加之高压、高速冲刷气流等恶劣条件作用,已远远超出金属(钢、铝及其合金)结构材料所能承受的极限,如无妥善的热防护措施,会对弹体及其控制系统造成破坏,影响其正常工作。针对以上工作特点,本文研制新的防热隔热涂层,使之在一定时间内具有良好的耐热性能,使其在承受耐热的基础上能够对固体火箭发动机进行有效隔热防护。

1 实验

1.1 主要材料

基体树脂:环氧改性有机硅树脂,市售工业品。

填料:多聚磷酸铵、氢氧化铝、硼酸等混合填料,均为工业品。

固化剂:复合胺类固化剂,市售工业品。

稀释剂:X-12,市售工业品。

1.2 性能测试

(1)烧蚀率测试,按GJB323A—96执行。

(2)热导率测试,按瞬态热丝法测试。

(3)附着力测试,按GB7124—86执行。

(4)密度测试,按GB1463—88执行。

(5)石英灯热辐射试验,按《防热涂层隔热效果考核试验规范(航天动力技术研究院)》执行。

1.3 涂料制备及固化工艺

按配方比例称取环氧改性有机硅树脂、稀释剂和

固化剂混合均匀,然后称取预先混合好的填料边搅拌边分批加入,混合时间控制在 20 min 以内。涂料常温固化 7 d 或 48℃/48 h 固化。

2 结果与讨论

2.1 基体树脂的特殊要求

目前固体火箭发动机外防热隔热涂料所用的基体树脂大部分为有机高聚物,与无机物相比具有耐温、隔热性优良、力学性能高、密度低等特点。在基体分子结构中含有苯环、多苯环、苯并咪唑环、杂原子环和杂稠环状结构时,制成的防热材料会有好的烧蚀性、耐热性^[1-4],本文研究的防热隔热涂料由于应用上的特殊要求(带药喷涂),基体树脂还需要可常温固化、附着力强、韧性好以及和填料混溶性好等工艺性指标,综合以上因素,最终选用耐烧蚀环氧改性有机硅树脂为基体树脂,固化物在 200 ~ 300℃ 可长期使用。

2.2 无机填料选用及其用量的正交优化

依据发动机的飞行工作特点,研制的防热隔热涂层采用挥发散热隔热机理,涂层中的填料^[5]主要采用使用温度下能够分解、挥发散热消融型填料。本文研制的涂层使用温度为 500℃,所以无机物填料的分解、挥发温度必须低于 500℃,基于以上原则,最终筛选并安排对涂层防热、隔热性能影响较大、在 200 ~ 500℃ 内有温度梯度且连续分解挥发的组分多聚磷酸铵、氢氧化铝以及硼酸为试验因子 A, B, C, 对其用量进行正交优化,以确定其最佳取用量,其水平设定见表 1。由于不考虑因子之间的交互作用,正交优化试验表见表 2。

表 1 试验因子和水平表

Tab.1 Test factors and horizontal table

因子	水平 1	水平 2	水平 3
A(多聚磷酸铵)	4 份	6 份	8 份
B(氢氧化铝)	3 份	6 份	9 份
C(硼酸)	1 份	3 份	5 份

表 2 L₉(3³) 正交试验表

Tab.2 L₉(3³) orthogonal design table

试样	A	B	C
1 [#]	4	3	1
2 [#]	4	6	3
3 [#]	4	9	5
4 [#]	6	6	3
5 [#]	6	3	1
6 [#]	6	9	5
7 [#]	8	9	5
8 [#]	8	3	1
9 [#]	8	6	3

按照表 2 排定的比例制作全配方试样,进行了烧

蚀性能和密度的测定。

2.3 烧蚀性能及密度分析

对表 2 中的 9 个全配方浇注制作的固化试样,进行了线烧蚀率、质量烧蚀率和密度的测定,以确定填料组分的最佳用量。其中烧蚀性能测定时间为 10 s,热流密度为 3 859 kW/m²。每个配方制作五个平行试样,取平均值,其烧蚀率和密度测试结果见表 3。

表 3 9 个配方的烧蚀率和密度

Tab.3 Ablation rates and densities of total 9 prescription

试样	线烧蚀率 /mm·s ⁻¹	质量烧蚀率 /mg·s ⁻¹	密度 /g·cm ⁻³
1 [#]	0.124	80	1.34
2 [#]	0.114	76	1.29
3 [#]	0.131	89	1.32
4 [#]	0.126	96	1.36
5 [#]	0.135	92	1.38
6 [#]	0.147	96	1.36
7 [#]	0.110	89	1.36
8 [#]	0.151	97	1.38
9 [#]	0.139	90	1.38

表 3 结果显示:

(1)结合表 2 的 1[#] ~ 7[#] 配方,当多聚磷酸铵用量逐步增大时,配方体系的烧蚀率和密度总体上呈递增趋势;

(2)结合表 2 的 1[#]、2[#] 和 3[#] 配方,当多聚磷酸铵用量为 4 份时,氢氧化铝和硼酸的用量分别为 6 份和 3 份时(2[#] 配方),得到最佳的烧蚀率和密度性能,烧蚀试验后碳层均匀致密;

(3)表 2 的 7[#] 配方中多聚磷酸铵、氢氧化铝和硼酸三种填料用量均取最大值,线烧蚀率最小。但是对其烧蚀试验后结碳层进行解剖分析,发现碳层中间有空洞,可能是体系受热分解后挥发物聚集在碳层内部,从而造成 7[#] 配方线烧蚀率小的假象。

2.4 最佳配方的放大试验结果

由于正交试验结果 2[#] 配方的烧蚀性能及密度的测试结果最好,以 2[#] 配方为基础进行放大试验后,基体树脂与填料混溶性良好,测试其密度为 1.28 g/cm³,线烧蚀率为 0.116 mm/s,质量烧蚀率为 75 mg/s,并对 2[#] 全配方涂层进行了热导率和附着力以及石英灯热辐射等性能的测试,其中石英灯热辐射试验条件是以固体火箭发动机的飞行工作特性进行热流计算模拟,测试结果见表 4,石英灯热辐射试验试样见图 1。

表4 2#配方的热导率和附着力以及石英灯热辐射试验¹⁾

Tab.4 Test of conductivity and coat adhesion and hot radiation of quartz lamp of No. 2 prescription

热导率 /W·(m·K) ⁻¹	附着力 /MPa	石英灯热辐射背 壁温度/℃
0.28	11.84	252~263

注:1)石英灯热辐射试验热流:405.25 kW/m²,持续时间49 s,理论辐射表面计算温度500℃;试样底材为T250(100 mm×100 mm),厚度2 mm;涂层厚度0.45 mm。

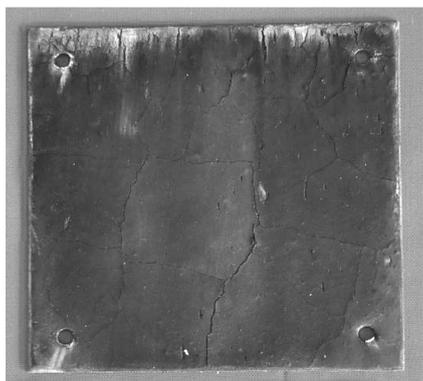


图1 2#配方石英灯热辐射试验

Fig.1 Hot radiation test of quartz lamp of No. 2 prescription

2.5 消融填料、环氧改性有机硅树脂防热隔热、阻燃和耐烧蚀特性分析

不同类型的填料在涂层体系里有着不同的防热、隔热或阻燃机理,考虑到本文研制的防热涂层使用温度主要集中在200~500℃,很短时间内最高达到800℃,所以选用200~500℃能够分解挥发散热的消融型填料尤为重要,而且各填料之间的分解应有一定的温度梯度和连续性,避免填料的短时剧烈分解挥发使涂层完整性发生破坏。经对比分析,分别选择了多聚磷酸铵、氢氧化铝和硼酸混合消融型填料。

多聚磷酸铵在210℃左右开始分解脱氨脱水,同时带走大量的热量,继续升温至330~340℃时转为熔融态,附着于涂层的表面能起到屏蔽氧化的作用,而且在高温下可与碳层共同形成多孔的泡沫层,以增加隔热效果,改善消融表面状态。

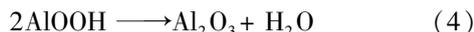
选用的硼酸具有密度低、易失水从而带走大量热的特点。差热分析表明硼酸在受热时分别发生以下反应:



在130~200℃时发生(1)反应,在260~270℃时

发生(2)反应,释放水分子带走大量热量,当温度达到450℃时,B₂O₃软化形成玻璃状熔融物,在涂层表面形成屏蔽层,阻隔氧向涂层内部渗透,达到阻燃的目的。

选用的氢氧化铝受热时脱水带走大量热量,差热分析失去水分三阶段,分别发生以下反应:



在230和300℃发生(3)反应,在500℃时发生(4)反应,分解脱水带走大量热量,提高涂层的隔热能力。

以上分析,三种填料在200~500℃梯度连续分解挥发散热,防止热量向涂层基体内部扩散,起到了良好的隔热效果。

采用的环氧改性有机硅树脂和填料匹配性良好,在烧蚀受热后,有机物质发生氧化挥发,但其中的硅氧骨架会留下来并将残余填料粘附在底材上,保持了涂层结构的完整性,起到了隔热和耐烧蚀的作用。

3 结论

根据某大型固体火箭发动机的外防热需求,在研究了涂层的防热隔热机理的基础上,采用环氧改性有机硅树脂为基体树脂,加入耐温梯度分解混合填料及添加剂等制备了一种外防热隔热涂层,研制过程中通过L₉(3³)正交试验确定了无机混合填料组分多聚磷酸铵、氢氧化铝和硼酸的最佳用量分别为4份、6份、3份,涂层的线烧蚀率为0.116 mm/s,热导率为0.28 W/(m·K),密度为1.28 g/cm³,附着力为11.84 MPa,表明该涂层具有良好的防热隔热性能且综合性能优良,满足了某固体火箭发动机的外部防热需求。

参考文献

- [1] 赵英民,刘瑾. 高效防热隔热涂层应用研究[J]. 宇航材料工艺,2001,31(3):42-44
- [2] 马宏,马永强,杨保平,等. 耐烧蚀隔热涂层的研制[J]. 宇航材料工艺,2008,38(6):68-72
- [3] 高南,华家栋,等. 特种涂料[M]. 上海:上海科技出版社,1984
- [4] 李桂林. 有机聚合物烧蚀隔热性能研究[J]. 涂料工业,1998(3):3-5
- [5] 程斌,于运花,黄玉强. 填料手册[M]. 第二版. 北京:中国石化出版社,2003

(编辑 李洪泉)