

一种发射筒用耐热涂料的制备与表征

李盼盼 王 猛 刘晓丽 乔懿元 张 乐

(北京新风航天装备有限公司, 北京 100854)

文 摘 为了解决现有发射筒内壁用耐热涂料脆性大、附着力差等问题,本文以有机硅改性环氧树脂为基体,添加多种耐高温填料,聚酰胺为固化剂,制备了一种耐热涂料,并对其耐焰耐热性能、“三防性”、热老化性能等进行了全面的表征分析。结果表明该涂料能够承受200~300℃的长时高温,900℃下烧蚀10s内涂层无变化,且其附着力、“三防性”优良。

关键词 耐热涂料,耐焰耐热性,“三防性”

中图分类号:TQ638

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2023.04.011

Preparation and Characterization of A Thermal-protection Coating for Launch Canister

LI Panpan WANG Meng LIU Xiaoli QIAO Yiyuan ZHANG Le

(Beijing Xinfeng Machinery Factory, Beijing 100854)

Abstract In order to solve the problems of high brittleness and poor adhesion of the existing thermal-protection coating for the inner wall of launch canister, silicone modified epoxy resin as the matrix, a variety of high-temperature resistant fillers and polyamide as the curing agent were used to prepare the thermal-protection coating. Its flame resistance, heat resistance, "three-proofings" and thermal aging performance had been fully characterized and analyzed. The results show that the coating can withstand a long-term high temperature of 200~300℃, ablation at 900℃ within 10s, and its adhesion and "three-proofings" are superior.

Key words Thermal-protection coating, Flame and heat resistance, "Three proofings"

0 引言

随着现代作战要求的大幅提高,导弹等武器系统的发展得到推动。目前多采用发射筒来发射导弹,发射筒具有贮存、运输和发射导弹三种功能^[1-3]。导弹在出筒前或出筒后的一段时间内,尾喷管的燃气流只得释放在半封闭的发射筒内部,因此,发射筒内壁材料同时承受高压和高温气动热冲击,除此之外,高温燃气流的烧蚀作用严重制约了发射筒的寿命^[4]。

发射筒内壁用热防护材料应具备良好的隔热、耐烧蚀性能,能够对发射装置起到热防护作用。现有发射筒内壁用耐热涂料的基体多为环氧树脂、酚醛树脂、硅橡胶等耐热有机材料,然后匹配以各种耐热填料及其他助剂,施工工艺简单、周期短、成本低^[5]。虽然其耐热性能良好,但是普遍存在脆性大、附着力差、在发射筒发生弹性或塑性形变时容易碎裂脱落等缺点^[6]。

本文主要制备一种发射筒内壁用耐热涂料,并

对其进行各项性能表征,重点研究该耐热涂料的耐焰耐热性能、“三防性”和热老化性能。

1 实验

1.1 实验试剂

有机硅改性环氧树脂,湖北新四海化工公司;乙烯磷化底漆,天津灯塔涂料有限公司;氧化铁、三氧化二铝、二氧化锆、白炭黑、导电炭黑、聚酰胺固化剂,国药集团;分析纯丙酮,天津福晨化学试剂厂。该耐热涂料的基本组成见表1。

表1 耐热涂料的基本组成

Tab. 1 Basic components of thermal-protection coating

组分名称	规格	质量份数/份	组分名称	规格	质量份数/份
有机硅改性环氧树脂	工业	80~100	白炭黑	工业	7~10
氧化铁	工业	20~25	导电炭黑	工业	5~8
三氧化二铝	工业	10~15	聚酰胺650	工业	30~40
二氧化锆	工业	8~10	溶剂	分析纯	10~15

收稿日期:2021-10-19;修回日期:2023-08-19

第一作者简介:李盼盼,1986年出生,硕士,高级工程师,主要从事耐热涂层及耐热复合材料研究工作。E-mail:287875082@qq.com

1.2 隔热涂料的制备

按照组成比例称量粉料氧化铁、三氧化二铝等粉料,混合均匀,80℃下烘干6h,然后在球磨机中以120 r/min的转速进行球磨,过筛(粒径不小于38 μm)。将所得的粉料加入定量的有机硅改性环氧树脂中,再适当加入丙酮作溶剂,均匀混合后进行液态球磨搅拌,过滤(粒径不小于39 μm),即得到发射筒用隔热涂料的A组分。

称量定量的聚酰胺650固化剂,加入适量丙酮后均匀混合,即得到发射筒用隔热涂料的B组分。

将A、B两组分按质量比3:1均匀混合后,即得到可喷涂施工的发射筒用隔热涂料。

1.3 涂层试片的制备

准备50 mm×150 mm×2 mm的铝试片,用125 μm的砂纸对试片的一面进行打磨,然后调节喷枪压力为0.2~0.4 MPa,枪嘴直径1.5 mm,喷涂一遍乙烯磷化底漆,喷2~3遍隔热涂料,放置于温度在20~30℃,相对湿度≤75%的环境中进行干燥固化,即得涂层试片,厚度0.10~0.15 mm。

1.4 测试与表征

1.4.1 力学性能测试

按照GB/T 9286—2021《色漆和清漆漆膜的划格试验》、GB/T 5210—2006《色漆和清漆 拉开法附着力试验》进行附着力测试。按照GB/T 1449—2005《纤维增强塑料弯曲性能试验方法》进行弯曲强度测试。

1.4.2 耐焰性测试

采用酒精喷灯烧蚀法,将涂层金属片放在喷灯上方烧蚀,保证火焰温度900℃,作用时间大于2 s。将涂层试片放入马弗炉内进行烧蚀检测,设定马弗炉内温度为900℃,放入涂层样品进行检测。

1.4.3 耐热性测试

在马弗炉中进行涂层的耐热性能测试,设定温度为150、200、250和300℃。

1.4.4 湿热试验

初始温度为(23±2)℃,湿度为(50±5)%,保持24 h;阶段2温度为(60±2)℃,湿度为(95±5)%,保持6 h;阶段3温度为(30±2)℃,湿度>85%,保持8 h;阶段4温度为(30±2)℃,湿度>95%,保持8 h。循环次数为10次。

1.4.5 盐雾试验

温度为(35±2)℃,盐雾沉降率为1~3 mL/(80 cm²·2 h),盐溶液浓度(5±1)%,pH值为6.5~7.2;温度达到35℃后,样品温度稳定2 h后进行喷雾,连续喷雾时间为24 h,在15~35℃的温度,相对湿度不高于50%的标准大气环境下干燥24 h;重复进行喷雾和干燥,进行2个循环,共96 h。

1.4.6 霉菌试验

将样品在温度(30±1)℃、相对湿度(95±5)%的条件下保温4 h后,分别接种黑曲霉、黄曲霉、杂色曲霉、绳状青霉和球毛壳霉。之后在温度(30±1)℃、相对湿度(95±5)%的条件下进行试验,试验周期为28 d,试验7 d后,检查霉菌生长情况,确定霉菌覆盖面积大于90%后继续进行试验,每7 d换气一次。

1.4.7 加速老化实验

附着力(拉开法)试样2组,每组6件,均完成材料固化,一组放置在常温,一组放进高温老化箱,以1℃/min的速率使温度升至100℃,温度稳定后,保持240 h。

1.4.8 弹射试验

用125 μm的砂纸对发射筒的内壁进行打磨,然后调节喷枪压力为0.2~0.4 MPa,枪嘴直径1.5 mm,喷涂一遍乙烯磷化底漆,喷2~3遍隔热涂料,放置于温度在20~30℃、相对湿度≤75%的环境中进行干燥固化,之后搭载进行弹射试验,进行一次低温后高温弹射试验,一次低温弹射试验,观察涂层表面状态。

2 结果与讨论

2.1 有机硅树脂占比确定

树脂基体直接决定了隔热涂料的基本性能,其中有机硅树脂不但具有热稳定性好、耐氧化、耐候、低温性能好等优点,又能降低了环氧树脂内应力,增加其韧性,提高耐热性能,因此选择有机硅改性的环氧树脂作为基体树脂^[7-8]。当树脂占比在20%~40%,该隔热涂料成膜性能较好,凝胶时间大于2 h,固化时间小于5 d。在此范围内,树脂占比对体系整体的力学性能有重要的影响。以附着力(*P*)、弯曲强度(σ)作为性能指标,对有机硅在树脂体系中的不同占比进行力学性能测试,结果见表2和图1。

表2 不同有机硅树脂占比的体系力学性能

Tab. 2 Mechanical properties of the system with different silicone resin proportions

有机硅占比/%	<i>P</i> /MPa	σ /MPa
20	15.0	7.6
25	13.0	8.8
30	11.5	10.8
35	6.7	11.0
40	4.5	11.9

从图1可以看出,随着有机硅树脂占比逐渐提高,体系附着力逐渐降低,而弯曲强度逐渐升高。这可能是因为环氧树脂本身粘接性能优异,而有机硅树脂的柔韧性较好,当二者的比例发生改变时,体系的力学性能也随之发生变化。根据表2,当有机硅树脂占比为30%

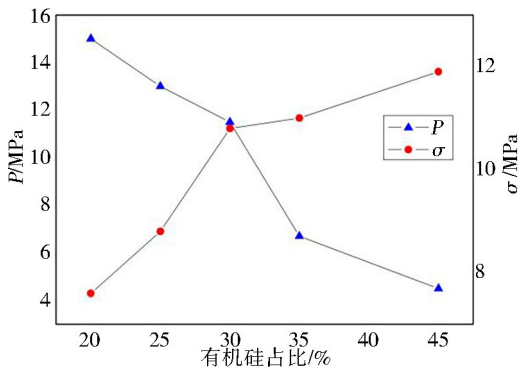


图1 不同有机硅树脂占比的体系的力学性能
Fig. 1 Mechanical properties of the system with different silicone resins proportions

时,树脂体系的附着力为 11.5 MPa,弯曲强度为 10.8 MPa,均高于 10.0 MPa,其综合力学性能较优。因此,确定有机硅树脂在体系中的占比为 30%。

2.2 隔热涂料的耐焰性

热性能是隔热涂料最重要的性能之一,主要包括耐焰耐热性、耐温度冲击性等。采用酒精喷灯烧蚀法对发射筒用隔热涂料进行了耐焰性测试,由图 2 可以看出,涂层表面无变化,附着力 1 级(划格法)。同时将涂层样品放入马弗炉中,900 °C 下进行烧蚀检测,这是为了确保主、副燃气发生器产生的燃气不能使内壁涂层产生明火,即约在火焰温度 900 °C,作用时间 5 s 的条件下不产生明火。根据烧蚀时间的不同,样品表面颜色也会逐渐发生变化,不同烧蚀时间下涂层状态如图 3 所示。

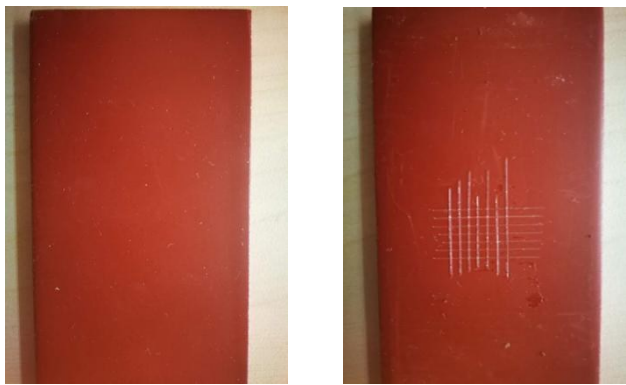
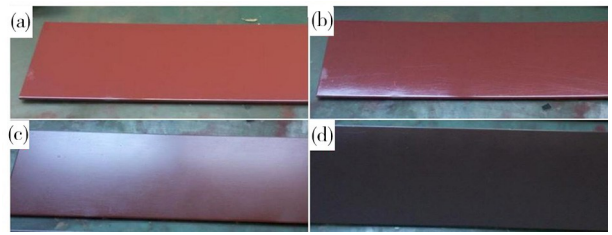


图2 酒精喷灯烧蚀后涂层表面状态图
Fig. 2 The surface of the coating after ablation by alcohol blowtorch

从图 3(a)和 3(b)可以看出,900 °C 下,涂层样品表面 10 s 内没有明显的变化;根据图 3(c),随着烧蚀时间的逐渐延长(10~20 s),样品表面颜色逐为深红色;而在图 3(d)中,随着烧蚀时间的进一步延长(20~30 s),样品表面颜色逐渐变黑。

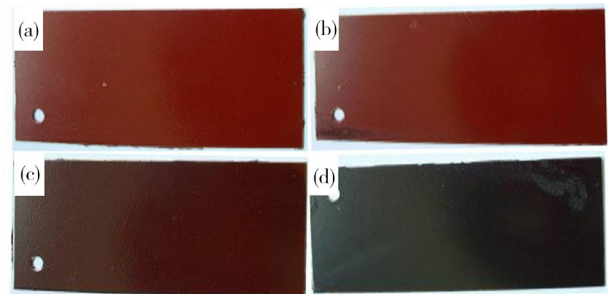


注:(a) 5 s;(b) 10 s;(c) 20 s;(d) 30 s。
图3 在 900 °C 下烧蚀后的涂层状态

Fig. 3 The surface of the coating after ablating at 900 °C

2.3 隔热涂料的耐热性能

在马弗炉中对该隔热涂料进行了耐热性能测试,在不同的条件下涂层样品的表面状态如图 4 所示。



注:(a) 150 °C, 4 h;(b) 200 °C, 2 h;(c) 250 °C, 1 h;(d) 300 °C, 0.5 h。

图4 不同的条件下涂层样品的表面状态

Fig. 4 The surface of the coating different conditions

从图 4(a)和 4(b)中可以看出,在 150 和 200 °C 下,涂层样品分别可以耐受 4 和 2 h,而样品表面基本不发生变化;而在 250 °C 时,根据图 4(c),样品烧蚀 1 h 后表面颜色开始变深;而在图 4(d)中,在 300 °C 时,样品烧蚀 0.5 h 后表面颜色已变黑,并开始发黏。

综合耐焰性能和耐热性能结果可以看出,发射筒用隔热涂料能够承受 200~300 °C 长时高温,并能够抵抗主、副燃气发生器产生的燃气流的烧蚀不产生明火,原因是隔热涂料体系中的耐高温金属氧化物与基体树脂的协同耐热效应^[9-10],这表明该隔热涂料具有较好的耐焰耐热性。

2.4 隔热涂料的“三防性”

湿热交变试验后,涂层外观良好,目视无变化,试验结束后,试验后的试片划格法测附着力为 1 级;

盐雾试验后,全部试片涂层外观良好,目视无变化,表面无裂纹和脱落现象,涂层完整,涂层的耐盐雾性良好;

霉菌试验后,综合评价耐菌等级为 1 级。

2.5 隔热涂料的热老化性能

对热老化前后的涂层试片进行附着力测试,结果为老化前附着力为 7.6 MPa,老化后附着力为 8.9 MPa,老化后附着力不降反升,是室温固化涂料的特

性,涂层在高温下存在进一步的后固化,同时也说明涂层材料耐热老化性能良好。

在90℃以下工作(或贮存)的有机高分子材料,按照高于工作温度8℃,材料寿命减半的经验方法,推算老化试验的时间和温度,经验公式如下:

$$t = 2^n \cdot t' \quad (1)$$

$$T = T_0 + 8n \quad (2)$$

式中, t 为贮存时间; t' 为老化时间; n 为提高温度8℃的倍数; T_0 为贮存温度; T 为老化温度。

如果 T_0 取20℃, T 为100℃,计算出 $n=10$,则 $2^n=2^{10}=1\ 024$ 。计算出该耐热涂层在常温下(20℃)的贮存期为:

$$t = 2^n \cdot t' = 1\ 024 \times 24 \times 10 = 245\ 760 \text{ h}, 245\ 760 / 365 / 24 \approx 28 \text{ y}$$

(3)

如果 T_0 取25℃, T 为100℃,计算出 $n \approx 9.4$,则 $2^n = 2^{9.4} = 675.6$ 。计算出该耐热涂层常温下(25℃)的贮存期为:

$$t = 2^n \cdot t' = 675.6 \times 24 \times 10 = 162\ 144 \text{ h}, 162\ 144 / 365 / 24 \approx 18 \text{ y} \quad (4)$$

因为在100℃下热老化240h,强度没有下降,上面的经验估算只能是保守计算,实际贮存期会更长,因为有机硅树脂具有的优良耐氧化、耐候性能使得涂层的储存时间延长。

2.6 弹射试验

弹射试验后状态如图5所示,涂层简单擦拭后光亮如新,完好无损。

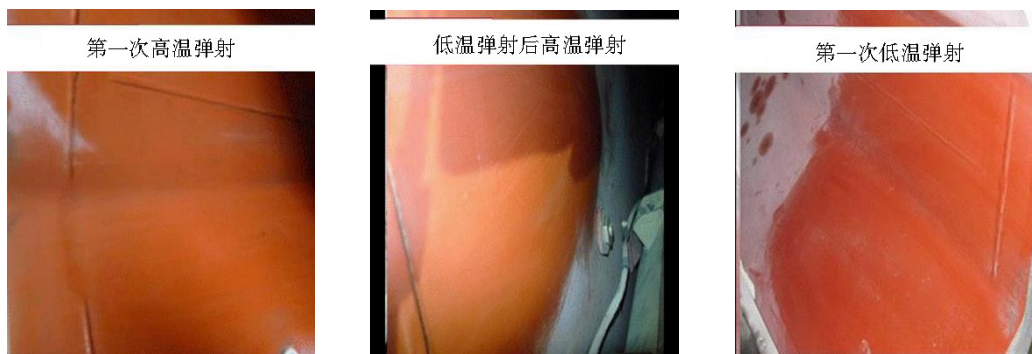


图5 弹射后涂层状态

Fig. 5 The surface of thermal-protection coating after ejection

2.7 性能对比分析

通过自研耐热涂料与某牌号发射筒内壁用耐热涂料的性能对比(表3),可以看出,自研涂料的固化时间明显缩短,施工周期短,生产效率大大提高;附着力好、硬度高,在发射筒发生变形时不易脱落;耐

焰性能较某牌号涂料具有明显优势,900℃下,涂层样品表面10s内没有明显的变化,更能经受长时间燃气流的冲刷,有机硅树脂优良的耐氧化、耐候性能使得涂层的储存时间延长,常温下储存期在18y以上。

表3 自研耐热涂料与某牌号耐热涂料性能对比

Tab. 3 Performance comparison between self-developed and a certain brand of thermal-protection coatings

耐热涂料	固化时间	附着力/ MPa	柔韧性/mm	HD	冲击强度 /kg·cm	耐焰性能	储存性能
自研	4h表干,24h全干	7.6	1	80	100	900℃,>5s	>18y
某牌号	6h表干,36h全干	6.4	1	76	50	700℃,>5s	>15y

3 结论

以有机硅改性环氧树脂为基体,通过添加功能粉料氧化铁、三氧化二铝等,与聚酰胺固化剂均匀混合,制得了发射筒用耐热涂料。有机硅树脂在树脂体系的占比为30%时,体系附着力为11.5MPa,弯曲强度为10.8MPa,具有最佳的综合力学性能;热性能结果表明该耐热涂料能够承受200~300℃的长时高温,并能够抵抗主、副燃气发生器产生的燃气流的烧蚀,具有较好的耐焰耐热性能;涂层的“三防性”(湿热、盐雾、霉菌)、热老化性能优良。这些结果均表明自主研发的发射筒用耐热涂料是一种实用性较强的功能涂料。

蚀,具有较好的耐焰耐热性能;涂层的“三防性”(湿热、盐雾、霉菌)、热老化性能优良。这些结果均表明自主研发的发射筒用耐热涂料是一种实用性较强的功能涂料。

参考文献

[1] 张友华,陈连忠. 导弹发射筒耐热材料气动热冲击试验研究[C]//银川:第一届近代实验空气动力学会议,2007:53-56.

ZHANG Y H, CHEN L Z. The aero-heating impact

experiment on thermal protection materials of missile launch canister [C]// Yinchuan: The First Modern Experimental Aerodynamics Conference, 2007:53-56.

[2] 李琳,朱小飞,杨科,等. 国内外战术导弹外防护涂层技术现状与发展趋势[J]. 航空制造技术, 2016(14): 47-51.

LI L, ZHU X F, YANG K, et al. Current status and development trend of outer protective coating technology for tactical missiles at home and abroad [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2016(14):47-51.

[3] 潘金涛,孙振生,胡宇,等. 某筒式导弹燃气流对筒壁烧蚀作用的数值模拟[J]. 航空计算技术, 2020, 50(5):76-79.

PAN J T, SUN Z S, HU Y, et al. Numerical simulation of ablation effect of missile jet flow on cylinder wall of launch canister[J]. Aeronautical Computing Technique, 2020, 50(5): 76-79.

[4] 苏菁,周一博,邹德荣,等. 一种快速固化外防热层修复材料配方性能[J]. 固体火箭技术, 2019, 42(6):737-740.

SU J ZHOU Y B, ZOU D R, et al. Properties of the fast-curing thermal-protection restoration material [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2019, 42(6):737-740.

[5] 马天信,李晓奋,周一博. HG系列防热隔热涂层的研究及其性能试验[J]. 航天制造技术, 2015(4):1-4,9.

MA T X, LI X F, ZHOU Y B. Research and performance test of HG series thermal insulation coating [J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2015(4):1-4,9.

[6] 中国航天科工集团第二研究院二八三厂. 一种耐高温弹性橡胶涂料及其制备方法: CN200810180314.9 [P]. 2010-06-16.

No. 283 factory of CASIC Second Academy. A high temperature resistant elastic rubber coating and its preparation method: CN200810180314.9 [P]. 2010-06-16.

[7] 戴珍. 高性能防热涂层基体树脂研究[D]. 北京:中国科学院大学, 2012.

DAI Z. Research on Base Resin of High-performance Heat-Resistant Coating [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2012.

[8] 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.

MA H, MA Y Q, YANG B P, et al. Development of ablation-resistant and heat-insulating coating [J]. Aerospace Materials & Technology, 2008, 38(6):68-72.

[9] 曹碧雯,刘宁,杨杰. 环氧有机硅类烧蚀涂料研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2020, 49(3):77, 106-109.

CAO B W, LIU N, YANG J. Research progress on epoxy silicone ablative coatings [J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2020, 49(3):77, 106-109.

[10] 郭亚林,梁国正,丘哲明,等. 某固体发动机壳体外防热涂层研究[J]. 宇航材料工艺, 2003, 33(3):21-24.

GUO Y L, LIANG G Z, QIU Z M, et al. Research on the heat protection coating on the outer shell of a solid engine [J]. Aerospace Materials & Technology, 2003, 33(3):21-24.