

滑轨防高温高速烧粘技术的应用研究及进展*

肖 军¹ 李铁虎¹ 张秋禹¹ 苏力宏¹ 陈建敏²

(1 西北工业大学材料科学与工程学院,西安 710072)

(2 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室,兰州 730000)

文 摘 对防高温高速燃气烧粘技术在工程应用中的环境条件,清洗、设计变更或配件更换、发动机改进、脂/干膜类润滑防护涂层、无机和有机防热/烧蚀材料、纳米功能涂层和技术的应用研究状况和进展进行了概述;介绍了冷/热模拟、发动机试车台模拟等防烧粘—腐蚀试验评估技术以及在这些技术领域取得的最新进展。

关键词 发射装置滑轨,高温高速,燃气烧粘,燃气残渣,热冲蚀磨损,腐蚀与防护,纳米材料

Developments of High-temp & Supersonic Anti-ablative-adhesive-corrosion for Airborne Launcher's Slide Tracks

Xiao Jun¹ Li Tiehu¹ Zhang Qiuyu¹ Su Lihong¹ Chen Jianmin²

(1 College of Material Science and Engineering, Northwestern Polytechnic University, Xi'an 710072)

(2 State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract This paper narrates the latest techniques and developments of anti-ablative-adhesive-corrosion for airborne launcher's slide tracks concerning cleaning, changing launching style or rocket optimization, application of peculiar grease, organic or inorganic ablative coatings and NM materials. An analysis of the complicated ablation & corrosion process of the exhaust rocket flame on the launcher's surface, design of functional coatings and effective evaluating measures based on the mechanism such as cold & hot simulating tests, rocket station simulating test and classification evaluation methods have been introduced.

Key words Launcher's slide track, High temp & supersonic ablative -adhesive-corrosion, Residue, Hot erosion, Corrosion protection, NM materials

前言

导弹发射装置为了质轻、高强,主要采用高强硬铝合金结构。滑轨铝合金表面经阳极氧化处理、外露钢制件采用高强不锈钢,具有良好的日常使用性能和防腐蚀性能。然而,大功率、高比冲发动机的应用使滑轨产生了严重的烧蚀、粘渣。导弹发射时,发射装置滑轨表面会受到发动机复合推进剂燃烧产生

的两千多度高温、超声速($>5Ma$)两相燃气流的烧蚀、熔融残渣的热侵蚀、粘附—烧蚀(简称“烧粘”)破坏,使发射后的滑轨表面结满一层致密的残渣,该残渣粗糙、坚固似砂轮表面,即使用金属工具仍难以铲除。残渣不仅阻塞导弹的顺利发射,严重时还可能引起机械障碍。此外,带有残渣的滑轨表面在潮湿、沿海湿热、盐雾环境中会产生腐蚀,使发射装置寿命

收稿日期:2002-09-16;修回日期:2003-01-20

* 国家重点工程、航天基金和国家杰出青年科学基金资助:59 925 513

肖军,1962年出生,博士研究生,主要从事与材料有关的质量保证、生产工艺、腐蚀防护等研究工作

— 14 —

宇航材料工艺 2003年 第2期

缩短、性能恶化甚至失效。可以说,“烧粘”问题是所有滑轨式导弹发射系统在使用高能有烟推进剂时所面临的问题^[1],因此应用合适的滑轨防高温高速烧粘技术是发射装置装备前必须解决的一个关键问题。

1 防烧粘技术及其进展

理论分析认为,烧粘问题源于高能有烟发动机燃烧时产生的高温(2 000℃~3 000℃)、超声速(> 5Ma)两相(气相和夹杂腐蚀性熔融残渣)射流^[2~4]对滑轨表面的破坏。在如此高温和大量高速热粒子流破坏作用下,常规金属镀层、涂层等防护膜均难以承受高温烧蚀加上腐蚀性残渣热粒子流的冲蚀磨损、烧粘的耦合作用,冷却后的滑轨表面留下一层牢固的残渣附着物,而残渣的腐蚀性留下了湿热条件下腐蚀的隐患。电镜、能谱和荧光 X 射线的分析显示,残渣层含有腐蚀性氯化物(0.3%~3%)、酸性氧化物,在湿热环境中(RH>65%)会产生严重腐蚀,铝合金表面长出“白斑”、“白毛”,不锈钢发生锈蚀。研究后认为这种现象是典型的“孔蚀”^[5,6],是一种自催化过程,即点蚀孔内腐蚀过程创造的条件,既促进又足以维持孔的活性。腐蚀使滑轨表面受到严重破坏,如进一步发展,有可能引发应力腐蚀、疲劳腐蚀和剥落腐蚀等,是发射装置后勤保障的重要问题。

鉴于高温、高速燃气两相流严重的热冲蚀磨损,常规表面防护层会很快损耗掉,至目前为止,尚未见到较成熟防护技术的报道。但从工程的角度看,解决烧粘问题有关的技术有下列几方面。

1.1 快速清洗腐蚀性残渣

由于残渣的主要成分是 Al_2O_3 的固体或结晶,除强酸、强碱且在合适温度和机械力作用下难以清除;而滑轨表面阳极氧化膜的主要成分是 Al_2O_3 ,基材是硬铝,很难避免在操作时不损伤或腐蚀基材和阳极氧化膜;加之导弹发射装置内大量的电子器件、机械部件难以保护,可能因不当的清洗而漏电。再者,地面环境可能出现的零下低温(如结冰)环境和战备时短暂时间间隙的限制等不便因素否决了快速清洗腐蚀性残渣的方案。

1.2 采用可更换易损件的表面滑轨

可靠性分析表明,采用可更换易损件的表面滑

轨方案从工程角度、作战周期、成本和可操作性来看存在很多问题,难以实施。

1.3 基材改性和表面处理

早期防烧粘研究工作主要围绕滑轨铝合金表面的阳极氧化处理工艺、外露钢制件基材、表面防护镀层的选材和改性等方面^[1]。确定了铝合金采用阳极氧化、外露钢制件采用高强不锈钢、镀耐蚀合金镀层加扩散处理等先进工艺,使滑轨在日常湿热、盐雾使用条件下和无/少烟(少残渣)发动机燃气烧粘后的抗腐蚀性能有所改进,但不能阻止有烟(多残渣)高能发动机的烧粘破坏。

1.4 发动机改药

如采用无烟(无残渣)发动机,可以解决燃气烧粘问题,但通常难以达到设计性能,如比冲、总冲等。在采用高能复合推进剂中添加奥克托金($C_4H_8O_8N_8$)硝胺氧化剂有利于减少燃气中含 HCl 和碳颗粒的倾向。与此同时采用纳米超细铝粉^[7](Alex, 180 nm)不仅有利于提高燃速(较常规铝粉推进剂的燃速高 5~10 倍)与推进剂的比冲,同时由于充分弥散化使燃气粘渣的倾向减小。据文献^[7]介绍,含有 40% 或更多常规铝粉的推进剂不能很好地燃烧,但含有 42%~75%(质量分数)的 Alex 燃速很高且燃烧完全、无残渣。相反,常规铝粉高氯酸铵(AP)推进剂残留大量的凝聚相粒子和燃气残渣;该技术已实现工程化应用,其中控制 Alex 的氧化、组分的充分分散和长期储存等问题是该技术的难点。

1.5 改变发射方式

如采用弹射式发射,可以有效地解决燃气的烧粘问题,许多较大型中、远程机载导弹皆采用这种发射方式,但这会使发射装置的结构复杂、质量和成本显著增加,且涉及到整体工程设计和装备的变更等一系列问题。短程滑轨加强制离轨的发射方式可能有利于减少燃气的烧粘腐蚀,但弹射装置并不能完全代替滑轨式发射装置。

1.6 润滑材料防粘

润滑脂是一种具有胶体或近似胶体结构的半固体塑性润滑材料,多以基础油为主体加入稠化剂和添加剂制成,可以在较宽温度范围内保持其胶体结构,兼有润滑、填隙作用,不似润滑油那样易于流失,

有一定的抗粘附性。由于是单组分,操作简便、易于长期储存,因而有机硅航空润滑脂、 MoS_2 宽温润滑脂可用于解决某些无残渣或低残渣量短程导弹的烧粘防护问题。润滑脂防护工艺是:挂弹前涂抹,发射后及时擦净。已尝试采用国产 2#、7112#、7014#、7124# 等航空润滑脂作为某些无/少烟(少渣量)发动机对滑轨表面烧蚀/粘防护的简便材料。对于高残渣量发动机烧粘破坏,常规润滑脂均难以奏效。新试制的特种宽温 MoS_2 防粘脂,选用耐温基础油,添加耐高温复合稠化剂、 MoS_2 、结构改性剂等功能组分制备而成。经模拟试验和外场工程试用,在零下低温亦具有较好的快速防护功效。

与润滑脂相比,采用固体膜干膜润滑材料有许多优点,如耐更高负荷、更宽的高低温应用范围,可在真空、辐射、高温等场合使用,不沾灰尘、雨水,使用寿命长、防腐蚀性能好、不易变质、使用洁净(干后不沾污操作者)等;因此聚四氟乙烯和 MoS_2 防腐润滑干膜作为理想的滑轨防护材料广泛应用。 MoS_2 干膜分常温干燥型和烘烤干燥型,烘烤型较常温型抗烧粘效果好,一些干膜已实现工程应用;但热固型干膜在残渣严重的高速热冲蚀磨损作用下也会很快损失掉,而热烘烤干膜无法在机场条件下快速补充,只能用常温干燥型干膜进行修补。目前发展较快的防护干膜是常温单组分溶剂挥发成膜型和单组分自交联型防护润滑干膜。便携“灾害灵”式干膜喷筒使用方便,潜在需求大,有关方面正加紧研制。

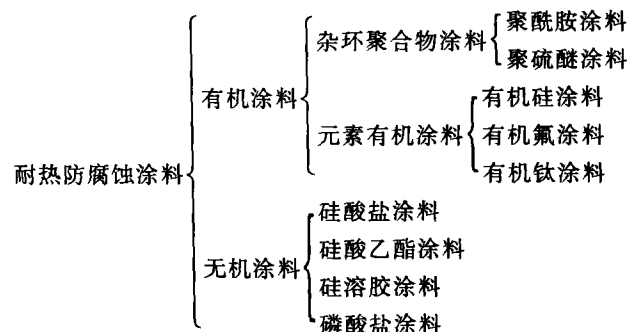
1.7 烧蚀、减粘涂层材料

烧蚀式防热材料的研制,始于战略导弹“再入”的防热。远程导弹或航天飞行器再入大气层时的速度高达 20~50 倍声速,弹头驻点压力可达 10 MPa,驻点附近的滞点温度高达 8 000℃~10 000℃,弹头锥体表面温度在 3 500℃左右^[3]。防热材料在热流作用下会发生分解、熔化、升华等多种吸收热能的物理和化学变化;借助材料自身表面逐层质量消耗及变化耗散大量热能,达到阻止热流传入结构内部的目的。由于防热材料极少使用单层材料,而多以树脂基、陶瓷基、碳基复合材料形式应用,因而难以在发射装置滑轨上采用,但其技术思想和研究方法有助于发展防烧粘功能材料。

— 16 —

1.7.1 耐热防腐蚀涂料^[8]

耐热防腐蚀涂料一般是指 200℃ 以上使用时涂膜不变色、不脱落,仍能保持适当的物理机械性能的涂料,一般分无机、有机两大类。



耐热防腐蚀涂料种类繁多,以有机硅耐热防腐蚀涂料和无机硅酸盐耐热防腐蚀涂料最为常用^[9]。其中,纯有机硅清漆可耐 200℃~500℃;有机硅基涂料加入铝粉、耐热填料、添加剂可耐 300℃~700℃。其它涂料的耐热性一般为:醇酸树脂涂料 105℃;环氧树脂涂料 130℃;对苯二甲酸聚酯涂料 155℃;聚氨酯涂料 130℃;有机硅改性涂料 150℃~180℃;有机硅树脂涂料 180℃~250℃;有机硅改性聚酯铝粉漆约 400℃;有机硅锌粉涂料 400℃;有机硅铝粉涂料约 500℃;有机硅陶瓷粉涂料 700℃~900℃。还有耐高温杂环高聚物^[10]树脂涂料:(1)聚酰亚胺树脂涂料,热固化后耐 -268℃~370℃;(2)聚苯并咪唑和聚酰胺涂料耐温约 400℃。文献[8]论述了耐热涂料的品种及发展,但纯树脂涂层难以抵御发动机高温燃气和残渣热粒子流的破坏。

1.7.2 防热涂层材料

防热涂层材料在航天、航空工业中主要用于耐烧蚀、防热、抗氧化、高辐射或温控等工况,如弹头防热、天线介电防热、仪器舱隔热、发动机防热等。分无机高温涂层和有机防热涂层。

无机高温涂层通常指由无机胶凝剂(碱金属硅酸盐、磷酸、硫酸盐、硅溶胶和胶体氧化铝等)和各种填料组成,具有一定粘度的釉浆状或泥团状物料涂敷后得到涂层,主要用于高温工况;厚度在 0.05 mm~25 mm;其使用寿命长、耐久性好、价廉,但膜层多呈脆性。航天工业常用的无机涂层主要是水玻璃基、磷酸盐基和硅溶胶基涂层材料,如 TR-11 防热材料,耐火度高于 1 790℃。当气流温度为 2 500℃~2 700℃,5 mm 厚的涂层经 20 s 加热后,涂层背面

宇航材料工艺 2003 年 第 2 期

温度低于 100℃。TR—12 隔热涂层材料,以水玻璃为胶凝剂,以硅藻土和软木粉为填料,以玻璃纤维为增强剂制成的密度为 1.21 g/cm³ 的隔热涂层材料;其热导率仅为 0.3 W/(m·K)。SA—4 涂层材料制成烧结体后,用硅橡胶粘接到铝合金发射装置导流锥上作为耐烧蚀隔热材料,该涂料密度为 1.6 g/cm³ ~ 1.7 g/cm³,弯曲强度为 1.6 MPa ~ 1.9 MPa,热导率为 0.45 W/(m·K),线膨胀系数为 1.1 × 10⁻⁶/℃,可承受 1 650℃。MR—1 涂料最高使用温度为 2 000℃。此外,还有 TR—16、TR—2 等高温无机涂层。

1.7.3 低表面能涂层

文献[11~13]介绍了采用有机硅、有机氟树脂及其改性树脂为基料的低表面能涂层以及采用环氧树脂、聚氨酯等与聚四氟乙烯粉体混合制取的具有防粘耐磨性能的涂层。

1.7.4 防烧粘功能涂料

已研制出 FZGT—1、FZGT—2 等系列防烧粘功能涂料,不同于上述隔热、烧蚀材料,其配方设计从烧粘—腐蚀模型出发,采用纳米和梯度功能材料技术对涂层的结构和成膜性加以设计改造。经工程多次试用,单组分速干施工简便,具有较好的耐热和润滑作用,抗烧粘性能优良。

2 防烧粘评估技术

发动机燃气瞬时的烧蚀、熔融残渣的高速热冲蚀磨损、粘附烧蚀、辐射破坏效应及其偶合破坏机理和作用十分复杂。由于极端高温、高速和瞬时的特殊性加之涉及敏感技术,无现成技术和资料可以借鉴,因此研究适宜的模拟和评估技术尤为重要。针对这一问题,研究者们对烧粘现象的特点进行分析和建模,以便通过简便而有效的因素解析方法了解各主要破坏作用的方式、程度,为评估和改进表面防护技术提供实验依据。研究中除采用 TG、DSC 以及 DMA 等常规热分析方法^[14]外,考虑到烧粘过程是气动力学与材料的热化学和热力学的复杂作用过程,相关因素多、关系复杂,还借鉴了航空航天等领域烧蚀评估技术,如 ASTM285、ASTM—E—377、ASTM—E—422 等,以及国内不同级别的烧蚀试验方法,如国军标 GJB323A—1996 烧蚀材料烧蚀试验方法^[15]、航天系统的常压驻点电弧等离子烧蚀试验方法、烧蚀材料内部温度测量方法、企标级如等离子烧蚀试验方法、水冷量热测量热流密度方法等^[3,9]。

宇航材料工艺 2003 年 第 2 期

当仪器设备采用计算机自动或半自动控制的操作系统时,精度大为提高。

为了研究防烧粘现象工程技术人员采用了烧粘界面破坏显微分析技术、电化学腐蚀分析技术、吹砂侵蚀冷模拟试验^[16~18]、氧乙炔烧蚀热模试验和发动机试车台模拟试验等方法,实验效果较好。尤其是发动机模拟试验,与实际情况最为接近,其研究为后续工作奠定了基础。还有学者尝试采用了等离子体喷涂、超音速火焰喷涂、微爆破试验、高速剪切冲击等试验以及计算机模拟分析技术研究烧粘破坏和防烧粘技术。

目前尚未见到烧粘与防烧粘试验结果评估方法,而防烧粘试验总是涉及到粘渣与防粘渣效果比较的问题。经观察发现,烧粘过程既可以因热冲蚀磨损减重,又有可能因粘渣而增重;且由于瞬时、高温高速效应,薄试片极易被烧毁无法获得试验结果,而厚试片又因粘渣质量增减相对量少而误差较大,使称重法评估误差大;也曾考虑采用残渣附着力表征烧粘破坏程度,但多数情况下粘渣牢固,现有方法不适用。研究中发现采用文字描述或“+”或“-”表示烧粘破坏程度比较起来既不准确也不方便。由于无资料 and 标准可借鉴,还需要针对烧粘的特殊性建立专用评估方法,以利于防烧粘材料研制、筛选、改进。

3 结束语

防烧粘材料和工艺技术是难度高的工程应用技术。由于外场防护用材料和技术的使用工况十分苛刻,许多目标的要求相互矛盾,如要涂层材料抗烧粘性能好,又必须尽可能薄;既要求涂膜不粘残渣,又要求涂膜附着牢固且在无加热或光照的条件下快速达到使用要求,增加了研究应用的难度。高温高速烧粘机理的复杂还体现在这种瞬时破坏过程包含着强烈的高温高速热冲蚀磨损与烧蚀的耦合作用;这种过程既因冲蚀磨损减重,又因粘渣增重。在另一方面,作为武器装备必须解决的工程问题,这项研究有着十分重要的理论和现实意义。随着研究的深入,采用改进的新型便携式喷筒以及纳米改性防烧粘功能涂料将能够解决多种型号导弹发射的烧粘问题,但从长远的目标看,研制出出厂前一次制备的长效防烧粘功能防护膜将比现有涂层损耗后在现场采用补涂的方法能更好地满足部队战备和训练的需

— 17 —

要,从而提高装备水平和部队的战斗力。

参考文献

- 1 肖军,石宝仁,郭湘生.沿海部队导弹发射装置防腐应用研究.海军装备,1998;(9):38
- 2 [美]萨登 G P 著,王兴甫,于广经等译.火箭发动机.北京:宇航出版社,1992:36~37,312~360
- 3 于翹.材料工艺(导弹航天丛书).北京:宇航出版社,1993:419~424
- 4 Xiao Jun,Zhang Shengli,Yang Qinghe et al. Anti-corrosion coatings for naval aircrafts and airborne weapons. Total Corrosion Control,2002;(Supplement):307
- 5 王祝堂.铝材及其表面处理手册.南京:江苏科学技术出版社,1997:229~238
- 6 朱相荣,王相润等.金属材料的海洋腐蚀与防护.北京:国防工业出版社,1999:94~95,167~170,186~193
- 7 张淑慧,单建胜.纳米材料在固体发动机上的应用.宇航材料工艺,2001;31(1):2~3
- 8 李晓钢.耐热防腐蚀涂料的发展综述.航空制造技术,2000;(1):29~33
- 9 战凤昌,李悦良等.专用涂料.北京:化学工业出版社,1996:323~342
- 10 丁孟贤,何天白.聚酰亚胺新型材料.北京:科学出版社,1998:60~85
- 11 胡传析,宋幼慧.涂层技术原理及其应用.北京:化学工业出版社,2000:282
- 12 田军,薛群基.低表面能涂层材料降低海洋生物污损的研究.环境科学,1997;18(2):40~42
- 13 王德武,李春娟.防粘耐磨涂料.现代涂料涂装,1999;(3):16~17
- 14 卡恩 R W,哈森 P,克雷默 E J 主编(第 2A 卷),叶恒强译.材料的特征检测(第 I 部分).北京:科学出版社,1998:430~481
- 15 氧乙炔烧蚀试验方法,GJB323—92
- 16 Lindsley B A, Marder A R. The effect of velocity on the solid particle erosion rate of alloys. WEAR, 1999;(225~229): 510~560
- 17 Slikkerveer P J, IN' tVeld F H. Model for patterned erosion. WEAR, 1999;(233~235):377~386
- 18 Lemistre M, Soulevant D, Micheli F, Deom A A. New test facility for sand erosion studies. WEAR, 1999;(233~235):712~716

(编辑 李洪泉)

高效金属过滤器

高效金属过滤器是利用核工业分离膜军工技术优势,采用制粉、选粉、成型、高温烧结等粉末冶金方法研制而成的,是一种高精度的微孔管状金属镍质过滤元件,可根据需要组装成过滤能力大小不同的高效气体净化设备。具有过滤效率高、气体阻力小、耐高温性好、强度高、占地面积小、安装维修方便、使用寿命长和能再生等特点。医药工业用空气无菌过滤,可滤除微粒 $\geq 0.5 \mu\text{m}$,过滤效率 99.999%;味精工业空气无菌过滤可滤除微粒 $\geq 0.3 \mu\text{m}$,过滤效率 99.999%;而电子工业高纯气体净化,可滤除微粒 $\geq 0.3 \mu\text{m}$,过滤效率高达 99.999%。

过滤介质,孔径均匀、稳定、压降小、流量大,强度可承受正向压差 0.8 MPa。可多次再生,反复使用。

本成果曾多次获得国家部级科技进步与科技成果奖。

本成果适用于制药、酶工程、味精、酿造等发酵工业空气无菌过滤,亦可用于精密机械仪表、航空、航天技术、电子工业等高纯气体净化。该成果经推广应用已收到日益显著的经济效益。社会效益、经济效益前景看好。

(核工业部 8 所,021-69528687)

· 李连清 ·