

某固体发动机壳体外防热涂层研究

郭亚林¹ 梁国正¹ 丘哲明² 冯喜利²

(1 西北工业大学化学工程系,西安 710072)

(2 陕西非金属材料工艺研究所,西安 710025)

文 摘 介绍某固体发动机壳体外防热涂层的研究情况。通过各种基体材料的选择研究,确定所研制涂料由有机硅改性环氧树脂室温固化体系与耐热和隔热功能填料组成;溶剂为丙酮和二甲苯的混合物。涂层的拉伸强度 7 MPa;伸长率 1%;热导率为 0.221 W/(m·K),比热容为 1.72×10^3 J/(kg·K),密度为 1.256 g/cm³;并具有较高的耐热性、隔热性和良好的附着性。

关键词 固体发动机,壳体,外防热,涂料

A Study on External Thermal Insulation Coating for SRM Case

Guo Yalin¹ Liang Guozheng¹ Qiu Zheming² Feng Xili²

(1 Chemical Engineering Department, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

(2 Shaanxi Institute of Non-metallic Material and Technology, Xi'an 710025)

Abstract This paper deals with the study of the external thermal insulation coating for a solid rocket motor (SRM) case. By comparing several materials, an epoxy-silicone resin cured at room temperature is selected as the matrix of the coating. The solvent is a mixture of acetone and xylene. Tensile strength of the coating is above 7 MPa and tensile elongation is above 1%. Thermal conductivity, specific heat capacity and density of the coating is 0.221 W/(m·K), 1.72×10^3 J/(kg·K) and 1.256 g/cm³ respectively. At the same time, the coating's capability of heat resistance, thermal insulation and adhesion are also very good.

Key words SRM, Case, External thermal insulation, Coating

1 前言

随着固体火箭飞行速度的提高,发动机壳体承受的气动加热问题将变得更加严重,用作发动机壳体的钢材和复合材料在温度升高的条件下力学性能会下降,这可能导致火箭飞行失败^[1];为此需对发动机的壳体进行热防护。如美国“民兵 1A”的第一级外表面喷涂有 Avcoat(环氧树脂加聚酰胺等)外防热材料^[2],MX-2 则涂有丁腈橡胶/三元乙丙橡胶的

混合物作为气动加热的防护材料,“北极星 A2”第二级采用了 801 耦合剂/ODR332 树脂喷涂的外防热层^[3]。航天材料及工艺研究所研制了 37# 防热涂层,热导率为 0.28 W/(m·K),密度为 1.2 g/cm³,用于远程导弹仪器舱防热。另一种代号为 GT-1 的室温固化防热涂料,其热导率为 0.31 W/(m·K),密度为 1.26 g/cm³,用于弹头底部防热^[4]。本文拟利用室温固化体系研制在短时间内耐温不高于 500

收稿日期:2002-12-02;修回日期:2003-04-07

郭亚林,1971 年出生,博士研究生,主要从事复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2003 年 第 3 期

— 21 —

的隔热材料,用于某固体发动机的外热防护。

2 实验部分

2.1 实验材料

端羟基硅橡胶 SDL—1—41,工业品,四川晨光化工研究院二厂;环氧 E—51,工业品,无锡树脂厂;有机硅改性环氧树脂,工业品,西安油漆厂;聚酰胺树脂 651[#],工业品,江苏丹徒县长江化工厂;填料 A,工业品,上海试剂总厂;填料 B,工业品,淄博市新材料研究所;填料 C,工业品,沈阳化工厂;二丁基二月桂酸锡,化学纯,天津市化学试剂批发公司;正硅酸乙酯,化学纯,天津市化学试剂一厂;KH—550,试剂级,盖州化学工业公司;丙酮,工业品;二甲苯,试剂级,西安化学试剂厂。

2.2 试样制备

浇注体的制备按 GB/T 2567—1995 第一章要求进行。按比例配制好涂料,浇铸于已调整水平的拉伸模具,室温放置 3 d 后脱模,去掉毛边即可得试样。

涂料配制:各组分混合并搅拌均匀。

涂层制备:(1)刷涂方式,涂料粘度为 62.0 s(涂-4 杯),一次刷涂成型;(2)喷涂方式,空气喷涂方式,喷枪为 PQ—1 型吸上式喷枪,涂料粘度同刷涂涂料,喷枪气压为 0.35 MPa~0.45 MPa,喷枪距喷涂面的距离为 20 cm~30 cm,两次喷涂,间隔为 0.5 h~1 h。

2.3 性能测试

(1)密度测试:按 GB1463—88 进行。

(2)拉伸性能测试:按 GB/T 2568—81 进行。

(3)附着力测试:按 QJ990.14—86(部标)进行。

(4)热物理性能测试:按 GB1201.1—91 进行。

(5)涂料粘度测试:按 GB/T 1723—1993 进行(涂-4 杯)。

(6)涂料固化工艺:采用直观观察法,表干时间为 5 s;实干时间:3 d。

(7)涂层厚度测试:利用游标卡尺先测量钢板厚度,再测量喷上涂料后的厚度,二者之差即为涂层厚度;所用游标卡尺的精度为 0.02 mm。

(8)涂层隔热性能测试:将配置好的涂料用 PQ—1 型吸上式喷枪喷涂在厚度为 1 mm 的钢板上,固化完全后进行隔热性能测试,以喷有涂料的一面正对 500 °C 热源,用表面温度计测试钢板无涂料一面的温度,以此来检测涂层的隔热性能;其中,室温为 30 °C,涂层厚度为(0.44 ±0.02) mm。

3 结果与讨论

3.1 隔热涂料配方研究

3.1.1 基体树脂选择

表 1 为基体树脂的选择实验结果。由于所研制涂层要承受较高的温度(500 °C),因此在选用基体材料首先考虑使用耐高温树脂;同时,为使涂层用于大型发动机壳体,基体树脂需室温固化。基于上述分析,首先选择了室温硫化硅橡胶体系,主体树脂为 SDL—1—41。

表 1 基体树脂选择实验结果

Tab.1 Test results of matrix selection

涂层	组成	配制工艺	固化物性能
硅橡胶	配方 1:室温硫化硅橡胶 + 填料 A	粘度太大,制备工艺性差	配方 1 强度较高,弹性好,伸长率高。配方 2 伸长率高,强度低。二者均与金属粘结性差,但经 KH—550 乙醇液处理后粘结性好;且耐热性好,在马弗炉中于 500 °C / 5 min 后,涂层变软,表面微发黑
	配方 2:室温硫化硅橡胶 + 填料 B + 填料 C	粘度小,制备工艺性好	
环氧树脂	E—51 + 651 [#] + 苯二甲胺 + 填料 B + 填料 C	粘度小,制备工艺性好	强度高,但耐热性差,在马弗炉中于 500 °C / 5 min 后,涂层碳化,并严重粉化。涂层与金属的粘结性好
有机硅改性环氧树脂	有机硅改性环氧树脂 + 651 [#] + 填料 A + 填料 B + 填料 C	粘度较小,制备工艺性好	强度较高,有一定伸长率。耐热性好,在马弗炉中于 500 °C / 5 min 后,涂层表面碳化变黑,但无粉化及龟裂现象。涂层与金属的粘结性好

由表 1 可以看出,室温硫化硅橡胶基体虽然耐热性好,但制备的工艺性与强度不能同时满足要求。为改善制备工艺性和力学性能,对环氧基体进行了研究,环氧基体的制备工艺性和力学性能均很好,但耐热性差。有机硅改性环氧树脂则充分综合了环氧的高强度、高伸长率、高粘接性、良好的工艺性、室温固化特性和有机硅材料的高耐热性,试验选用了一种由苯基硅树脂改性的 E 型环氧树脂。研究表明,该树脂在制备工艺性、力学性能、热性能等方面都能满足要求,因此被选为所研制涂料的基体树脂。

3.1.2 溶剂选择

溶剂选择实验结果见表 2,由表 2 可以看出:丙酮和二甲苯混合物比单一丙酮和二甲苯的效果好。原因可能是丙酮对环氧树脂的溶解性较好,而二甲苯对有机硅树脂的溶解性好。丙酮的比蒸发速度为

720,沸点为 56.1 ;二甲苯的比蒸发速度为 68,沸点为 135.0 ,可见,二甲苯挥发性小^[5]。采用二甲苯作为溶剂时,由于主体树脂(有机硅改性环氧树脂)中引入了有机硅成分,因而在二甲苯中的溶解效果好,有利于涂料配制,但二甲苯挥发性差,喷涂出去后挥发慢,这样在喷涂过程中发现,要么涂层的厚度小,要么出现严重的挂流现象,并且涂料的表干、实干时间长;同时固化产物的力学性能有所下降。采用丙酮作为溶剂时,主体树脂在丙酮中的溶解性不如在二甲苯中的溶解性好,所得涂料溶液均匀性差,表面有泡沫,制得的涂层中有可目视的气泡。丙酮和二甲苯混合物综合利用了二者的优点,因而取得了良好的效果,所以涂料的溶剂应选用丙酮和二甲苯的混合物。

表 2 溶剂选择实验结果

Tab.2 Test results of solvent selection

溶剂组成	涂料配制的工艺性	涂层状态
丙酮	溶解性不好,涂料溶液的均匀性差,并且表面有泡沫	涂层表面有气泡存在,表面粗糙度大
二甲苯	溶解性好,涂料溶液均匀而稳定,并且无可目视泡沫	涂层厚度小,有较严重的挂流现象,涂料的表干和实干时间长,固化产物的力学性能有所下降
丙酮 + 二甲苯	溶解性较好,涂料溶液均匀,有少量泡沫	涂层厚度适中,无挂流现象,表面粗糙度小

3.2 涂层材料基本性能研究

3.2.1 室温热性能常数

按确定的涂料配方作涂层材料的浇铸体,进行室温热常数测试,结果见表 3。

表 3 涂层材料室温热性能

Tab.3 Thermal properties of coating around room temperature

试样	比热容 $C_p/10^3 J \cdot (kg \cdot K)^{-1}$	导温系数 $a/cm^2 \cdot s^{-1}$	热导率 $\lambda/W \cdot (m \cdot K)^{-1}$
1#	1.506	0.00121	0.208
2#	2.000	0.00121	0.269
3#	1.654	0.00099	0.187
\bar{x}	1.720	0.00114	0.221
$C_v/\%$	14.7	11.2	19.2

表 3 表明:涂料在室温下的比热容较高,热导率与导温系数较低,因而具有良好的隔热性能;这说明所选择的隔热功能填料体系是有效的。

3.2.2 耐热性

将固化好的涂层材料[试样厚度为 (2 ± 0.2) mm]于 500 条件下在马弗炉中进行耐热性测试,结果见表 4,表 4 表明本实验所研制的涂层材料具有较好的耐热性能。

表 4 涂层材料耐热性测试实验

Tab. 4 Heat resistant experiments of the coating

试件	厚度/mm	时间/min	实验现象
1#	2.26	1	1 min 后,涂层材料表面发黄,无焦烧现象,涂层材料无鼓包现象,强度变化不大;在测试过程中没有烟放出
2#	2.04	2	2 min 后,涂层材料表面变黑,碳化,内部呈褐色,涂层材料无鼓包现象;强度变化不大,测试过程中,在 1 min 至 2 min 期间有黄黑色浓烟放出
3#	1.92	3	3 min 后,涂层材料表面变黑,碳化层加深,内部呈黑色,涂层材料无鼓包现象,材料变硬、脆;测试过程中,在 1 min 至 2.5 min 期间有黄黑色浓烟放出,2.5 min 后无发烟现象
4#	2.06	4	4 min 后,表面碳化变黑,内部呈黑色,无鼓包现象,材料硬而脆,无粉化现象;在 1 min 至 2.5 min 期间有黄黑色浓烟放出,2.5 min 后无发烟现象
5#	2.16	5	5 min 后,表面完全碳化变黑,内部呈黑色,无鼓包粉化现象;在 1 min 至 2.5 min 期间有黄黑色浓烟放出,2.5 min 后无发烟现象

3.2.3 隔热性能

涂层隔热性能测试结果见图 1。由图可见,钢板背壁温度在刚开始的 3 min 内以较快的速度从室温(30)升高到 213 ,然后在该温度基本保持稳定,大约持续了 1 min 左右,在测试进行到 4 min 时,钢板背壁温度又有一较小的上升(大约为 20 左右),然后在这一温度(238)又保持基本稳定,持续测试进行到 5 min。上述实验结果表明,在以上测试条件下,在 5 min 内,壁厚为 1 mm 的钢板在厚度为 0.44 mm 的涂层保护下,其背壁温度不高于 250 。

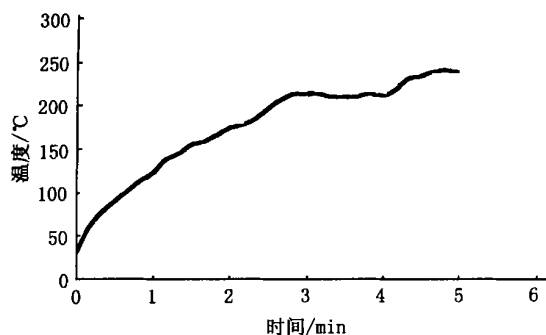


图 1 涂层隔热性能测试曲线

Fig. 1 Heat insulation experiment of the coating

3.2.4 力学性能

按以上确定的基体树脂和填料及其配比配制涂料,作浇铸体,进行力学性能测试。结果表明:其拉伸强度为 7.1 MPa,断裂伸长率为 1.04%,同时测得

涂料的密度为 1.256 g/cm³。可见,该涂料具有较高的拉伸强度、一定的伸长率和较低的密度。

3.2.5 附着力

涂层材料通过划线以及胶带粘结,无脱落现象;说明所研制涂层材料的附着力达到二级标准以上。

4 结论

(1)通过比较硅橡胶、环氧和有机硅改性环氧三种室温固化体系,确定所研制涂料由有机硅改性环氧室温固化体系与耐热和隔热功能填料组成;溶剂为丙酮和二甲苯的混合物。

(2)所研制涂料的拉伸强度 7 MPa;伸长率 1%;热导率为 0.221 W/(m·K);比热容为 1.72 × 10³ J/(kg·K);密度为 1.256 g/cm³,并具有较高的耐热性、隔热性和良好的附着力。

参考文献

- 1 马淑雅,吴松林. 室温固化 RT-III 隔热涂层及其应用. 航天制造技术,2002;(4):22~25
- 2 中国航天工业总公司《世界导弹大全》修订委员会编. 世界导弹大全. 第二版. 军事科学出版社,1998:29
- 3 《世界导弹与航天发动机大全》编辑委员会编. 固体火箭发动机. 世界导弹与航天发动机大全. 第一版,第二编. 军事科学出版社,1999:426~440
- 4 于翹主编. 材料工艺(下). 第 1 版. 宇航出版社,1993:136~139
- 5 程能林编著. 溶剂手册. 第 2 版. 化学工业出版社,1994:33

(编辑 任涛)