

# 环氧类韧性耐烧蚀防热涂层的研制与表征

左瑞霖 李晨光 王慧 孙伟华 任英

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

**文 摘** 针对现有环氧类防热涂层韧性差、不耐烧蚀的缺点,设计了一种环氧类防热涂层——TR-48。测试了其基本性能及3-5个批次的典型性能,并与国外现有涂层进行了比较。结果证明:TR-48具有韧性好、强度高、耐烧蚀等特点;其中拉伸强度为8.7-11.2 MPa,伸长率为6.8%-12.2%,TG分析800℃残碳率为51%,800℃马弗炉烧蚀5 min 残碳率为38%-47%。利用SEM、DSC表征了涂层的烧蚀过程,发现600-800℃存在烧结反应。利用液氧/煤油发动机和电弧风洞考核试验考核了涂层在高温、高速气流环境下的表现,结果表明该涂层具有较好的抗冲刷及防热性能。

**关键词** 防热涂层,环氧树脂,耐烧蚀,韧性

## Development and Evaluation of Epoxy-Based Tough Ablation-Resistant Coating

Zuo Ruilin Li Chenguang Wang Hui Sun Weihua Ren Ying

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** A novel epoxy-based coating designated as TR-48 is developed in-house at Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology. This material is composed of toughened epoxy binder for durable performance and is filled with special carbonate agent for improvement of ablation resistance. The TR-48 coating is evaluated by mechanical property testing, thermal physics property testing, ablation testing, as well as batch-stable testing. The tensile strength is 8.7 to 11.2 MPa, elongation rate is 6.8% to 12.2%, mass-retained in TG analysis at 800℃ is 51%, mass-retained after 800℃, 5 min static ablation is 38% to 47%. It is also found that sinter reaction during 600 to 800℃ is the main reason which makes ablation-resistance improved. Then the TR-48 is qualified by thermal testing in a wind tunnel or under an oxygen-kerosene engine to simulate the hypersonic aerodynamic heating and exhaust erosion. This material is characterized by excellent thermal protection performance and good ablation resistance.

**Key words** Thermal protection coatings (TPC), Epoxy, Ablation-resistant, Toughness

### 0 引言

随着航天技术的发展,航天产品承受的热环境日趋恶劣,主要表现为热流密度加大、气动冲刷严重。现有的硅橡胶防热涂层,虽然抗冲刷、烧蚀性能好,但是强度低、粘接性能差,在外力作用下容易脱粘、分层;酚醛防热涂层断裂伸长率低,在高低温交变时容易开裂,且难以满足低温固化的要求。环氧类防热涂层,具有较高的强度,可以室温、低温固化;缺点在于韧性差、不耐烧蚀、不抗高温高速气流冲刷。

本文提出了以韧性环氧树脂为成膜物,特种复合型填料为碳化层稳定剂提高涂层耐烧蚀抗冲刷能力的设计思路,研制了新型环氧类防热涂层。

### 1 实验

#### 1.1 试样制备

##### 1.1.1 树脂浇注体

将环氧树脂、增韧剂、固化剂按照一定配比混合,真空脱泡,倒入涂有F46的模具中,按照室温/0.5-2 d+60℃/4 h+80℃/2 h固化;脱模,取出试片,按照GB/T 528—2009中2型裁样。

收稿日期:2010-12-15

作者简介:左瑞霖,1977年出生,博士,高级工程师,主要从事防热涂层的研究。E-mail: zuorl@703.calt.case

### 1.1.2 涂料

将环氧树脂与除空心小球外的部分填料混合,用三辊研磨,得到 A 组分;将增韧剂与除空心小球外的剩余填料混合,用三辊研磨,得到 B 组分;空心小球与固化剂单独包装。

### 1.1.3 涂料

将 A、B、空心小球、固化剂按照一定配比混合,将混合好的涂料刮涂在处理好的基材或模具中,按照室温/0.5-2 d+60℃/4 h+80℃/2 h 固化;打磨涂层表面,使其符合厚度控制要求。

## 1.2 性能测试

涂层密度测试按 QJ 990.13—1986,热导率测试按 GB/T 10295—2008,比热容测试按 GJB 330A—2000,拉伸强度及伸长率测试按 GB/T 528—2009,拉剪强度测试按 Q/Dq 139—1994,耐烧蚀性测试按 HB 5240—1983。涂层抗冲刷及防热性能考核采用电弧风洞和液氧/煤油发动机。

## 1.3 烧蚀过程表征

涂层在马弗炉烧蚀前后的微观结构、元素组成采用 Zeiss 的 EVO 60 进行表征;涂层在高温下的吸放热变化及质量变化采用 NETZSCH 的 STA 409 型 DSC-TG 联机测试仪进行表征,N<sub>2</sub>气氛、升温速率为 10℃/min。

## 2 结果及分析

### 2.1 防热涂层的设计

从表 1 可见,酚醛环氧/溴化环氧复合的树脂体系不仅拉伸强度、伸长率较高,其残碳率也较高。较高的残碳率预示了较好的耐烧蚀性,这可能源于酚醛环氧较好的成碳能力及溴化环氧树脂较好的阻燃、抗氧化能力。

表 1 不同韧性环氧树脂性能对比

Tab.1 Comparison of different modified epoxy resin

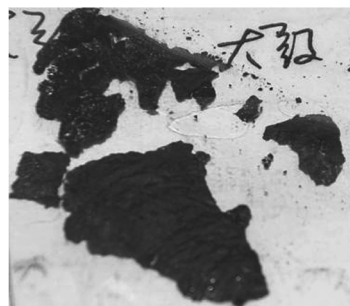
树脂类型	400℃残 碳率/%	600℃残 碳率/%	800℃残 碳率/%	拉伸强 度/MPa	伸长率 /%
双酚 A 型环氧树脂	7	7	5	4.95	39.0
双酚 A 环氧/溴化环氧	19	12	11	4.20	28.0
酚醛环氧/溴化环氧	32	19	13	5.67	30.5

环氧涂层遇热后流淌,烧蚀产物强度很低,说明成碳不稳定。为了提高涂层的耐烧蚀性能,在酚醛环氧/溴化环氧体系中加入了成碳稳定剂。表 2、图 1 比较了成碳稳定剂对力学及耐烧蚀性能的影响,结果发现在环氧树脂中添加 30wt% -90wt% 的成碳剂可以明显提高涂层的残碳率,涂层烧蚀产物由流淌、易碎变为结实块状物,同时韧性无明显降低;最终确定了添加 90wt% 成碳稳定剂的方案。

表 2 成碳稳定剂用量对树脂性能的影响

Tab.2 Influence of char-stabilizing agent on epoxy's properties

成碳剂 用量/%	400℃残 碳率/%	600℃残 碳率/%	800℃残 碳率/%	拉伸强 度/MPa	伸长率 /%
0	32	19	13	5.67	30.5
30	44	29	27	8.57	41.9
60	52	40	34	9.37	27.8
90	56	45	38	13.4	33.6



(a) 加入前



(b) 加入后

图 1 加入成碳剂前后环氧防热涂层烧蚀状态的变化

Fig.1 Influence of char-stabilizing agent on epoxy's ablation state

在环氧树脂/成碳稳定剂体系中加入 3wt% -5wt% 的中空隔热填料,可以获得低密度、低热导率的防热涂层(表 3)。其中,TR-48 涂层的隔热填料为 3wt%。

表 3 隔热填料用量对涂层性能的影响

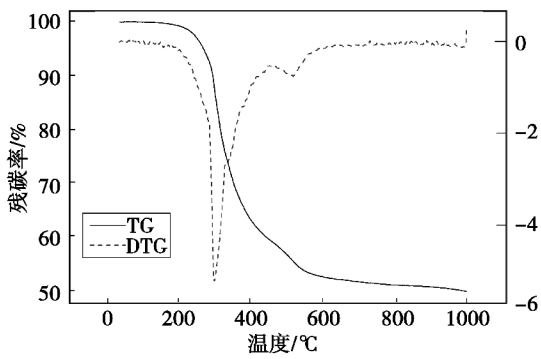
Tab.3 Influence of hollow sphere content on coating's properties

隔热填料用 量/wt%	密度/ g·cm <sup>-3</sup>	热导率 <sup>1)</sup> / W·(m·K) <sup>-1</sup>	比热容 <sup>2)</sup> / J·(g·K) <sup>-1</sup>
3	1.20-1.40	0.26-0.29	1.60-1.70
5	0.80-1.00	0.13-0.14	1.37-1.45

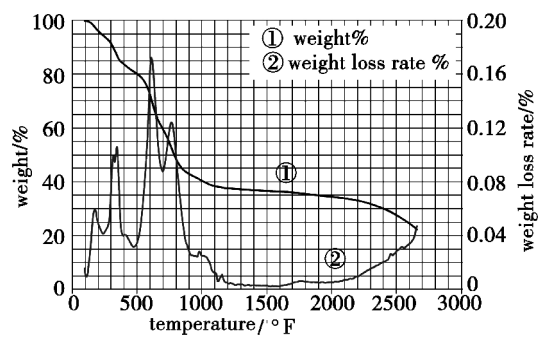
注:1)50℃时测;2)RT-100℃时测。

## 2.2 防热涂层的性能

表 4、图 2 比较了 TR-48 与美国 TMD 导弹外防护涂层<sup>[1]</sup>、战斧发射筒内壁防护涂层<sup>[2]</sup>的性能。结果发现,TR-48 的热物理性能介于两者之间,力学及热性能相近甚至更高。



(a) TR-48



(b) 国外涂层

图2 TR-48与国外涂层热失重曲线对比

Fig.2 TG curves of TR-48 and foreign coating

表4 TR-48与国外涂层性能的对比

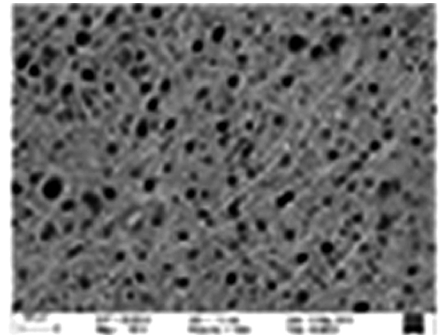
Tab.4 Comparison of TR-48 with foreign coatings

涂层	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	热导率/ $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$	比热容/ $\text{J}\cdot(\text{g}\cdot\text{K})^{-1}$	拉伸强度/MPa	伸长率/%	拉剪强度/MPa	弯曲强度/MPa
TR-48	1.20-1.40 <sup>1)</sup>	0.26-0.29	1.60-1.70	8.7-11.2 <sup>1)</sup>	6.8-12.2 <sup>1)</sup>	8.7	24.1
TMD	-	0.23	1.97	5.6	3.0	4.7	13.4
战斧	1.37	0.43	1.46	7.6	-	13.4	-

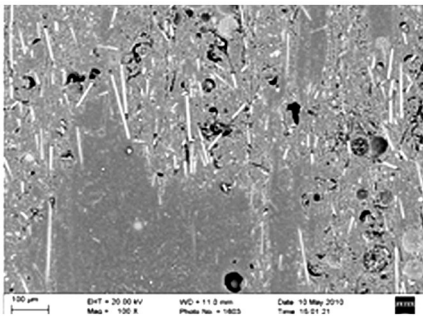
注:1)数据为5个批次的平均值。

### 2.3 防热涂层的烧蚀过程表征

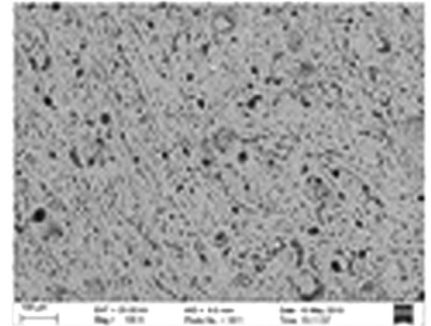
TR-48 涂层烧蚀性能的提高主要源于成碳稳定剂的使用。成碳稳定剂遇高温时部分吸热分解,分解产物与树脂及其他组分的烧蚀产物可产生一定的烧蚀作用,形成玻璃态反应产物,可防止涂层、树脂烧蚀、分解后流淌。用 SEM 分析不同温度烧蚀产物的微观结构与成分,用 DSC-TG 分析涂层的热行为,研究了 TR-48 的烧蚀过程(图3-图5)。



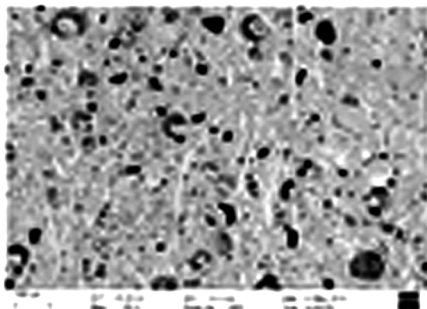
(c) 600°C 烧蚀产物(表面)



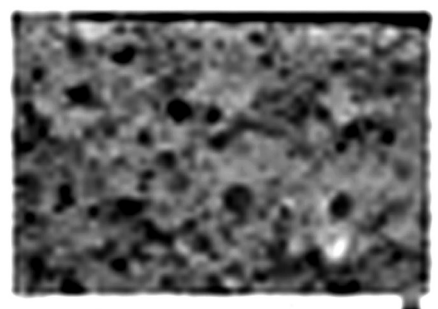
(a) 未烧蚀(表面)



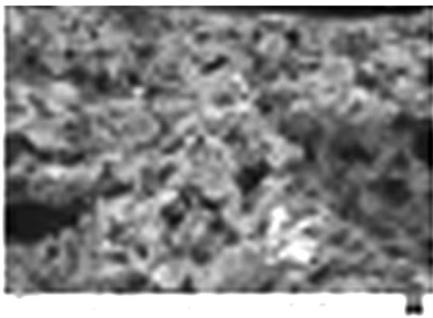
(d) 800°C 烧蚀产物(表面)



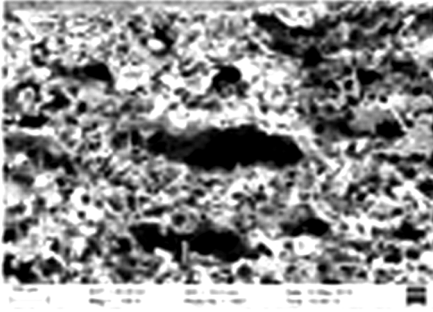
(b) 400°C 烧蚀产物(表面)



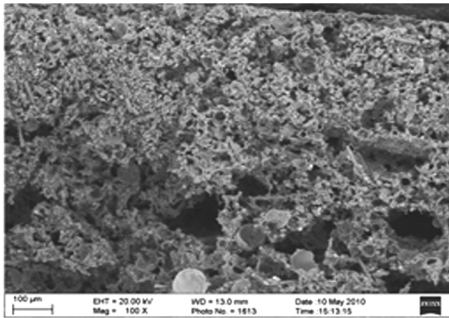
(e) 未烧蚀(剖面)



(f) 400°C 烧蚀产物(剖面)



(g) 600°C 烧蚀产物(剖面)



(h) 800°C 烧蚀产物(剖面)

图3 TR-48 马弗炉烧蚀试样 SEM 照片

Fig.3 SEM photos of ablated TR-48

室温时,TR-48 为灰色弹性体,表面及剖面有明显的纤维、球状物;400°C 马弗炉烧蚀后,涂层变为黑色非弹性物质,残碳率 58% -67%,表面孔洞增加,剖面球状物减少;600°C 烧蚀后,残碳率 46% -51%,表面孔洞的分布、孔径大小更加均匀,剖面尚有少量球状物;800°C 烧蚀后,残碳率 38% -47%,涂层表面孔洞比 600°C 时明显减少,剖面球状物基本消失,纤维、基体界面不明显,两者趋于融为一体;烧蚀产物在各个温度阶段均具有较高的强度。晶粒及气孔尺寸、形状的变化<sup>[3]</sup>显示,600-800°C 有烧结反应存在。

能谱分析及 DSC 分析结果进一步证明了这一点。随着烧蚀环境温度的提高,特别是 600-800°C 的烧蚀产物,其 C 元素比例下降,O、Si 元素比例上升,说明涂层组成发生了显著的变化,有硅基物质生成。TG-DSC 结果显示,涂层在 310°C 存在一个放热峰,此峰与最大的失重峰对应,应为韧性环氧树脂固化体系的分解;在 320、400、500°C 等位置还存在多个吸热峰,分别对应着各种无机填料的分解;600-800°C DSC 的斜率变化暗示着烧结吸热反应的存在,与 SEM、成分分析结果相对应。

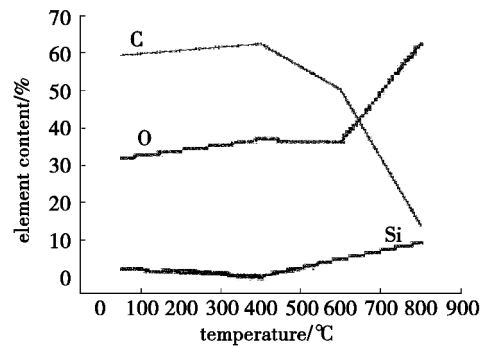


图4 TR-48 经不同温度烧蚀后产物中元素比例的变化

Fig.4 Element content of ablated TR-48

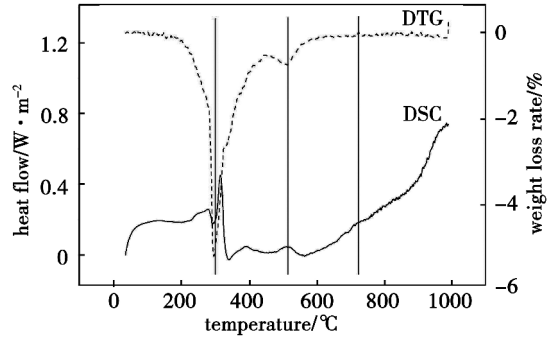


图5 TR-48 的 DSC-TG 联机试验曲线

Fig.5 DSC-TG curve of TR-48

## 2.4 隔热涂层的抗冲刷、防热性能

利用液氧煤油发动机、风洞进一步考核了 TR-48 涂层在高温、高马赫气流下的抗冲刷、防热性能。0.6 mm 涂层涂在 4 mm 铝基材上,在 2.5 MW/m<sup>2</sup>、1 s 的液氧煤油发动机冲刷下,厚度基本不变;1 mm 涂层涂在 4 mm 钢基材上,在 1.5 MW/m<sup>2</sup>、15 s 的液氧煤油发动机冲刷下,基材不漏底;4 mm 涂层涂在 4 mm 碳环氧基材上,在气流速度为 Ma3-4、最高热流密度 800 kW/m<sup>2</sup>、总加热时间 51 s 的风洞试验环境下,厚度减少仅 0.5 mm,界面温度保持在 180°C 以下。这说明该涂层具有较好的抗冲刷及防热性能,可望用于高马赫飞行器及发射装置对高温、高速气流冲刷的防护。

## 3 结论

(1) 通过选用韧性环氧树脂、加入成碳稳定剂的方法,环氧类隔热涂层 TR-48 获得了较好的韧性及烧蚀性能;其中拉伸强度为 8.7-11.2 MPa,伸长率为 6.8% -12.2%,TG 分析 800°C 残碳率为 51%,800°C 马弗炉烧蚀 5 min 残碳率为 38% -47%。

(2) 通过 DSC、SEM 证明,TR-48 在 600-800°C 存在烧结反应,这是涂层耐烧蚀性能好的主要原因。

(3) 通过液氧煤油发动机及电弧风洞冲刷试验证明,TR-48 具有较好的抗冲刷、防热性能,可望用于高温、高速环境的防护。

## 参考文献

[1] <http://www.pyrographite.com>  
 [2] <http://www.fibermaterialsinc.com>  
 [3] Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. Introduction to ceramics[M]. 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室译. 北京:高等教育出版社,2010:396