

一种防热涂层的应用工艺

肖 军¹ 章凯军² 李晓升¹ 曾一兵³ 李晨光³

(1 中国空空导弹研究院, 洛阳 471009)

(2 北京机电工程总体设计部, 北京 100854)

(3 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

文 摘 防热涂层对小型高速战术导弹结构实现先进设计和防热性能十分重要, 而应用工艺直接关系到其防热效能。本文通过对表面处理、底层涂料、填料分散、喷涂干燥等工艺的研究, 使防热涂层附着力、防热性能以及环境适应性均满足使用要求, 最终确定了一种可靠的施工工艺方案。

关键词 热防护, 材料与工艺, 涂层, 试验

An Applied Technology for Thermal Protection Coating

Xiao Jun¹ Zhang Kaijun² Li Xiaosheng¹ Zeng Yibing³ Li Chenguang³

(1 China Airborne Missile Academy, Luoyang 471009)

(2 Beijing System Design Institute of Electro-Mechanic Engineering, Beijing 100854)

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

Abstract Thermal protection coating is very important for small ultra-high speed tactical missile to achieve advanced design and excellent performance. Felicitous material & technology is a key to realize it for execution of the coating. In this paper, surface treatments, primers, filler decentralization and spraying technology is studied, and then tests are performed. Test result show that performance of coating, as adhesive force, thermal protective performance and environment adaptability, meet the requirements. An effective process scheme is developed.

Key words Thermal protection, Materials & technology, Coating, Tests

0 引言

利用外防热涂层改变弹体表面热物理特性, 保障高速战术导弹在弹道飞行中不因气动过热导致结构灾难性故障; 避免弹体内部仪器仪表不因温度过高出现故障是结构设计的重要工作, 而涂层防热效果和质量与实施过程的材料与工艺控制直接相关。采用镁或铝合金、钛合金、高强钢, 可获得更远的射程和机动性, 然而表面涂层对钛合金等材料的附着力较低, 需要进行表面处理以提高涂层与基体的结合力。铝合金阳极氧化、钢铁发蓝发黑、钛合金吹砂或阳极氧化

处理可以显著提高涂层的结合力。

实践发现, 导致弹体表面防热涂层附着力显著下降更显著的因素并非表面处理后放置时间长, 而是活化表面暴露于大气中受到污染导致涂层在温度骤变中出现脱粘、开裂等问题; 如某钛合金壳体在低温/高温的循环中出现批次性脱粘、开裂故障。本文讨论了外用热防护涂层施工过程有关的表面处理、底层涂料、填料分散、喷涂干燥条件以及防热和环境试验有关应用研究, 为相关应用提供借鉴。

1 试验

收稿日期: 2013-08-13

基金项目: 航空基金 2010ZD12009

作者简介: 肖军, 1962 年出生, 工学博士, 高级工程师, 主要从事航空航天结构兼容与热防护设计工作。E-mail: qianqianhui@163.com

1.1 材料

T1(改性环氧隔热涂层), T2(丙烯酸-聚氨酯面漆), D1(环氧脂锌黄底漆), D2(姜黄色底漆), D3(铁红色底漆), D4(环氧聚氨酯底漆)。

1.2 试样制备

S1(2A12 铝合金), S2(TC4 钛合金), S3(高强不锈钢)、S4(20#钢)、S5(马口铁) 附着力试片 50 mm×100 mm×(0.2~0.3) mm(剪切试样 25 mm×100 mm×1.8 mm), 烧蚀试样 100 mm×100 mm(或 50 mm)×(1.5~1.8) mm。

1.3 仪器设备

喷涂与分散设备, TGA 热分析仪、酒精喷灯及红外测温仪, 环境试验装备。

1.4 性能测试

剪切强度按 GB7124—2008 测试, 涂层附着力按 GB1732—1993 测试、热性能采用 TGA 检测和喷灯烧蚀试验; 环境适应性(高温储存、低温储存、温度冲击、湿热试验、盐雾试验)按 GJB150—2009 执行。

2 结果与讨论

2.1 表面处理

表 1 为不同基体表面, M/S907 环氧树脂胶粘后剪切强度测试结果。

表 1 基材表面状态与剪切强度的关系

Tab. 1 Relationship between base material surface state and shear strength

基体材料	剪切强度/MPa	破坏形式
S1(阳极氧化≥24h)	24.3	100%内聚破坏
S1(阳极氧化暴露一年)	10.5	45%内聚破坏
S2(吹砂)	18.7	100%内聚破坏
S2(砂纸打磨)	10.6	50%内聚破坏+50%界面破坏
S4(发蓝处理)	15.3	95%内聚破坏
S4(砂纸打磨)	10.4	55%内聚破坏
S4(打磨, 有污染)	约 0.1	100%界面破坏(硅油未洗净)

由表 1 可知: 铝合金经阳极化 24 h 以内可获得较好的粘接效果, 剪切强度较阳极化表面长期暴露后高约 140%; 吹砂工艺是提高钛合金基材粘接效果的有效手段, 剪切强度与砂纸打磨工艺相比可提高约 80%; 发蓝处理可提高钢基材粘接效果, 剪切强度与砂纸打磨工艺相比可提高约 50%, 钢基材表面存在硅油污染的情况下, 环氧类胶黏剂无法实现有效粘接。

宇航材料工艺 <http://www.yhelgy.com> 2013 年 第 5 期

2.2 配套底层涂料

2.2.1 底层涂料附着力

采用 S1、S2、S5 试片, 表面吹砂处理 24 h 内喷涂 D1~D3 底层涂料(约 20 μm 厚), 实干后采用画圈法测试的附着力见表 2。结果表明, 底层涂料 D4 与 S1、S2、S5 试片或底层涂料 D2 与基材 S1、S5 试片附着力均达 1 级, 底层涂料 D2 附着力高于 D3。

表 2 底层涂料附着力测试结果¹⁾

Tab. 2 Adhesion test results of the primer

底层涂料	固化条件	附着力/级		
		S1	S2	S5
D1	100℃/1h	1	2	1
D2	50℃/12h	1	2	1
D3	50℃/14h	2	2	1
D4	100℃/1h	1	1	1

注: 1) S1—铬酸阳极氧化处理; S2—吹砂处理; S5—砂纸打磨处理。

2.2.2 剪切强度

采用 S2、S3 两种材料的试片制备 D1~D3、无底层涂料的 T1 隔热涂层剪切试样, 测试结果见表 3。

表 3 底层涂料的 S2、S3 剪切强度测试结果¹⁾

Tab. 3 S2、S3 Shear strength of the primer

底层涂料	S2		S3	
	剪切强度/MPa	破坏形式	剪切强度/MPa	破坏形式
D1	4.67	50% D1/S2 界面破坏	5.57	50% D1/S3 发蓝层界面破坏
D2	6.86	≤80% D2 内聚破坏	9.72	70% D2/S3A 发蓝层内聚破坏其余 D2、T1 内聚破坏
D2	-	-	6.43	100% D2/S3B 内聚破坏
D2	6.15	D2 内聚破坏 ≤60%, 其余 T1 破坏	8.60	50% D2/S3A 发蓝层内聚破坏 其余 D2、T1 内聚破坏
D2	-	-	10.53	100% D2/S3B 内聚破坏
D3	10.3	D3 内聚破坏	7.90	≥80% D3/S3A 发蓝层内聚破坏, 其余 D2、T1 内聚破坏
无底层涂料	13.2	T1 内聚破坏	12.5	100% S3A 发蓝层内聚破坏

注: 1) S2—吹砂处理; S3A—基体发蓝表面; S3B—吹砂处理。

表 3 结果表明, S2 表面直接喷涂 T1 隔热涂层结合力最大; 所有剪切试样均未出现底层涂料与 T1 防

热涂层间的界面破坏,且高于技术指标规定,说明 D1 ~ D3 三种底层涂料与 T1 隔热涂层及表面处理状态均匹配,满足设计要求。

2.3 填料的分散对涂料性能的影响

通常隔热涂料中都加有一定量的填料^[1],适当的填料可以改善隔热涂层的物理化学和力学性能,尤其是隔热性能。填料的类别、比例和分散性对工艺和热防护性能有影响。实践表明,分散良好的涂料力学强度较高,不易开裂或脱落,如文献[2]介绍,隔热涂料经过三辊研磨机研磨分散后,附着力由 11.8 MPa 提高到 13.7 MPa,提高了 16.1%,拉剪强度由 8.06 MPa 提高到 9.17 MPa,提高了 13.77%。此外,良好的分散工艺还对隔热涂料的施工工艺性、烧蚀性能、环境适应性以及寿命等方面产生积极影响(表 4)。

表 4 分散工艺对隔热涂层的影响

Tab. 4 Influence of dispersing technology on thermo-protective coating

影响因素	分散的作用
施工黏度	有利于降低施工黏度,便于喷涂
干燥时间	有利于溶剂均匀挥发、缩短单层和总的干燥时间
涂层外观	有利于干燥后涂层平整、光滑,改善外观质量
修饰打磨工作量	有利于缩短修饰时间和打磨工作量
尺寸精度	有利于提高尺寸精度
抗烧蚀性能	有利于提高抗烧蚀性能
涂层环境适应性	有利于降低内应力、提高环境适应性
涂层的寿命	有利于延长涂层的使用寿命

2.4 喷涂与干燥对涂层质量的影响

隔热涂层通常需要多遍反复涂覆,累计叠加到设计要求的厚度;而施工过程单遍厚度、均匀性、干燥条件决定了涂层的质量。通常,对 1 m 以上的长圆筒体,采用水平旋转喷涂较竖向上下喷涂有利于减少涂料挂流,提高单层喷涂厚度,减少施工时间。而尺寸较大或大批量产品喷涂,采用机械自动化喷涂(卧式自动旋转喷涂设备)产品质量的离散性会远低于手工喷涂,有利于获得均匀、致密的涂层,减少后期打磨、修饰处理的工作量。

环氧涂层干燥条件的控制对其性能有显著的影响,T1 隔热涂层的干燥条件要求:每层晾置 40 ~ 60 min (<20℃、>65% RH) + 喷完后常温 24 h + 40 ~ 60℃ × 3 d。而生产实践中曾出现为赶交付进度,将约 4 mm 厚涂层产品直接放入 100℃ 烘箱干燥 2.5 h,结果产品出现批次性开裂和局部脱落故障

环氧树脂的交联固化是一个渐进的过程(图 1),会产生约 1% ~ 2% 的体积收缩。

在干燥(固化)过程中,分子链的运动逐渐受到限制,如果过程控制良好,内应力小,产品的综合性能良好。反之,固化过快,一部分受热快先固化的树脂会导致其余树脂固化不完全和后固化产生内应力;当环境温度骤变时,在环境应力和材料内应力共同作用下,当应力超过局部缺陷或薄弱环节的强度时,产生开裂破坏^[3]。因此,应确保充分晾置,然后在 40 ~ 60℃ 条件按规定干燥,避免骤冷骤热冲击。

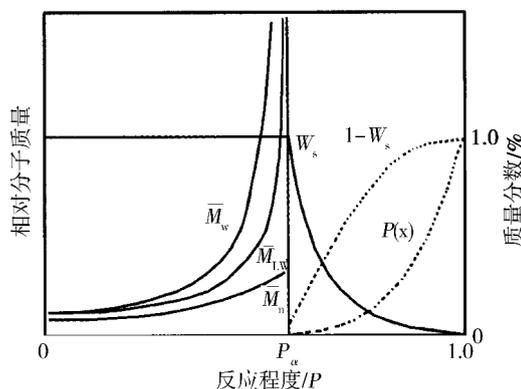


图 1 环氧树脂交联程度与反应时间的关系
Fig. 1 Relationship of epoxy resin crosslinking degree and reaction-time

2.5 试验验证

2.5.1 耐热性试验

涂层的隔热性能可以采用多种方法表征^[4],作为工艺控制的试验应简便易于操作。图 2 是对 T1 涂层样品进行热失重分析试验(在空气中升温速率 100℃/min、流量 150 mL/min)得到的热失重曲线,可看出,T1 试样在 320℃ 时失重 10%,在 425℃ 前后(390 ~ 500℃)为主要失重温度区间。实验室酒精喷灯试验简便易行;图 3、图 4 为火焰对 D2 /T1、T2 试件参照气动温升曲线直接加热 T1 涂层一面约 90 s,采用红外测温仪分别测试烧蚀面和和在背温绘制曲线。

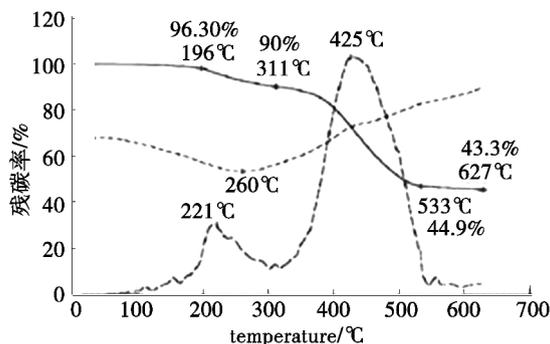


图 2 TGA-DTA 热分析曲线

Fig. 2 Curves of TGA-DTA

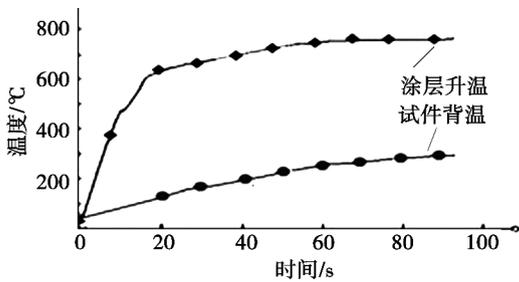


图3 试件烧蚀背温曲线

Fig.3 Curves of reverse side temperature

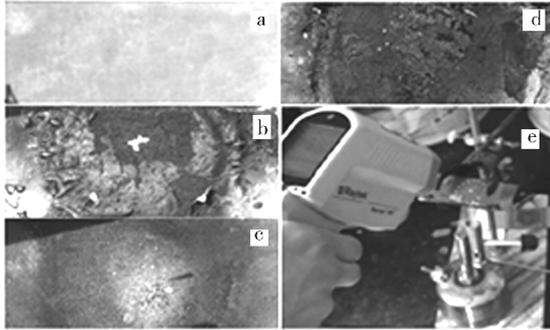


图4 烧蚀试验照片

Fig.4 Photograph of ablation tests

(a)为未烧蚀 T1 涂层试片;(b)为干燥不完全涂层烧蚀试片;
(c)为正常工艺烧蚀试片;(d)为未有效分散涂层试片。

表5 温度冲击后外观及剪切强度检测结果¹⁾

Tab.5 Appearance and shear strength of temperature impact sample

底层涂料	S2		S3	
	剪切强度/MPa	破坏形式	剪切强度/MPa	破坏形式
D1	4.29	界面破坏	6.25 ²⁾	90%发蓝层内聚破坏
D2	7.39	内聚破坏	9.11 ³⁾	70%发蓝层内聚破坏, D2、T1内聚破坏
D2	6.16	内聚破坏	8.60 ³⁾	>80%发蓝层内聚破坏, T1和D2内聚破坏
D3	10.1	内聚破坏	7.5 ²⁾	85%发蓝层内聚破坏
无底层涂料	13.5	T1内聚破坏	-	-

注:1)外观检查 120 mm×120 mm 有面漆试样,无裂纹、剥落等异常;未见底层涂层/T1 涂层界面破坏;2)数据为 3 个温度循环,其余为 2 个循环测试结果;3)为 20#钢发蓝层检测数据。

3 结论

隔热涂料施工工艺的研究结果表明,对基材进行合理的表面处理,附着力可提高;有效的分散填料可使隔热涂料附着力和剪切强度分别提高 16.1%、13.77%;室温充分晾置,然后在 40~60℃ 条件按规定干燥,可有效避免涂层开裂。

按照优化的施工工艺将 D2 底层涂料、T1 隔热涂层、T2 面漆制备成复合结构涂层,其隔热效果及环境适应性均可满足设计要求。

参考文献

试验发现,正常 T1 无 T2 面漆试件在室温~800℃、85 s 内无表层开裂、脱落现象;带有 T2 面漆试件在 600℃ 以上、25~90 s 时间段出现开裂现象。测试表明,正常工艺的 T1 隔热涂层(约 0.5 mm 厚)背温 >375℃、隔热效果均 ≥200℃,满足设计要求。干燥温度偏低、时间短的试片烧蚀 25 s 左右鼓包、脱落[图 4(b)]。分散良好的涂层 400℃ 以上烧蚀过程平稳、结构完整[图 4(c)],而分散差的 T1 涂层在 250℃ 以上出现鼓包、脱落[图 4(d)]。结果与热风洞和飞行试验的趋势很好地吻合。

2.5.2 环境适应性试验

高/低温以及高温变速率是容易诱发环氧树脂类硬涂层破坏的常见环境因素,用 S2、S3 与 D1~D3 和 T1 制备外观(带 T2 面漆)和剪切试样,经 2~3 个温度循环冲击(-50~+70℃)后,检测外观、剪切强度,结果见表 5。结果表明,正常试样的剪切强度未见明显变化,外观(120 mm×120 mm,有 T2 面漆)也未出现裂纹、剥落等现象。

[1] 石森森. 耐磨耐蚀涂膜材料与技术[M]. 北京,化学工业出版社,2003:132-143

[2] 马淑雅,吴松林. 室温固化 RT-III 隔热涂层及其应用[J]. 航天制造技术,2002(4):22-25

[3] 魏仲委,肖军,刘剑杰,等. 机载导弹弹体隔热层的热应力故障与对策[J]. 航空兵器,2006(2):51-52

[4] 左瑞霖,李晨光,王慧,等. 环氧类韧性耐烧蚀隔热涂层的研制与表征[J]. 宇航材料工艺,2011,41(2):72-75

(编辑 吴坚)