

HIT-J01 腻子的制备及性能

钟正祥¹ 刘 丽¹ 彭 磊² 金兆国² 刘 斌²

(1 哈尔滨工业大学化工学院, 哈尔滨 150006)

(2 航天特种材料及工艺技术研究所, 北京 100074)

文 摘 采用有机硅树脂掺杂无机粒子制备了一种耐高温腻子(HIT-J01),研究了其粘接性能、膨胀特性和抗热震性能。通过 SEM 及 XRD 分析了腻子的微观结构和相变化。结果表明:制备的腻子具有良好的粘接和抗热震性能,粘接 C/SiC 的单搭接剪切强度为 5.5 MPa,1 200℃ 在线单搭接剪切强度 1.8 MPa。腻子同基材 C/SiC 具有良好的热膨胀匹配性能。HIT-J01 腻子在高温条件下生成的 $Al_2O_3 \cdot (B_2O_3)_n$ 融体。在风洞考核环境下,腻子封堵面平均温度高达 1 200℃,最高温度达到 1 400℃,风洞实验后,腻子表观平整、无裂纹。

关键词 耐高温,热膨胀,风洞考核,剪切强度

中图分类号:TQ433

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.04.009

Preparation and Properties of HIT-J01 Putty

ZHONG Zhengxiang¹ LIU Li¹ PENG Lei² JIN Zhaoguo² LIU Bin²

(1 College of Chemical Engineering and Technology Harbin Institute of Technology, Harbin 150006)

(2 Research Institute of Aerospace Special Materials and Processing Technology, Beijing 100074)

Abstract A heat-resistant putty for sealing ceramics was prepared by doping organic silicone with inorganic particles. The adhesion properties, coefficient of thermal expansion and thermal shock resistance were studied. SEM and XRD were used to analysis microstructure and phases. The results show that heat-resistant putty has excellent adhesion and thermal shock resistance. While bonding C/SiC, the single lap shear strength is 5.5 MPa, and 1.8 MPa at 1 200℃. The putty can also bond and seal multiple materials such as the aerogel, C/C materials. The putty has characteristic of low expansion, and with good thermal expansion match with C/SiC. At high temperatures, the putty generated $Al_2O_3 \cdot (B_2O_3)_n$. It can absorb thermal shock, and can enhance interface strength. At the wind tunnel environment, average surface temperature is 1 200℃, and maximum temperature is 1 400℃. The appearance of specimens is complete with no cracking after the wind tunnel test.

Key words Heat-resistant, Thermal expansion, Wind tunnel test, Shear strength

0 引言

随着高超声速飞行器的发展,例如美国的 X-37、X-43、X-51 和 HTV 等系列型号的相继出现,各国均把高速飞行器作为航天领域发展的重点。在高超声速飞行条件下,飞行器服役环境非常恶劣,热防护材料与结构是高超声速飞行器成败的关键。由于热防护结构和材料的特殊性,使高超声速飞行器热防护结构的连接与密封成为急需解决的难题^[1-4]。

本文针对高超声速飞行器热防护结构,尤其是低膨胀陶瓷材料的耐高温密封需求趋势,研究了一种耐

高温腻子,对耐高温腻子开展了粘接性能、抗热震性能和抗冲刷性能研究^[4-8]。

1 实验

1.1 原料

硅树脂,自制;氧化铝(分析纯),哈尔滨市新达化工厂;氧化锆,碳化硅,碳化硼,均为分析纯,上海水田;硅烷偶联剂,晨光化工研究院;乙醇(分析纯),天津科密欧。

1.2 HIT-J01 腻子的制备

在三口烧瓶中,60℃快速搅拌下,将硅树脂、硅烷

偶联剂、无机填料按比例(60:1:80)依次加入到反应瓶中,反应 1.5 h,趁热将反应溶液转移到密封环境中,冷却至室温即得 HIT-J01 腻子。通过添加有机溶剂可调节 HIT-J01 腻子的黏度。

1.3 性能测试

(1)粘接性能:根据 GB7124—2008,测试速率为 15 mm/min,被粘接材料为 60 mm×20 mm×5 mm 的 C/C 和 C/SiC 复合材料,室温固化 24 h,测试 HIT-J01 腻子对 C/SiC 的粘接强度,高温性能保温 30 min,在线测试。C/C 的高温剪切强度为试样在氮气气氛 450℃保温 30 min 后自然冷却测试,1 200℃氮气气氛保温 15 min 后自然冷却测试。气凝胶剪切强度为压缩剪切强度,测试时气凝胶本体发生破坏。

(2)热震性能测试:将台式高温炉升温至 1 200℃,而后将试样放入炉中,保温 15 min,快速放入空气中冷却 5 min,再将试样放入高温炉中,如此反复 10 次。

(3)风洞考核试验。

将 HIT-J01 腻子填堵于基材孔洞,考核试样件中,中心孔洞直径为 15 mm,电弧风洞实验条件为:焓值 2 200 kJ/kg、冷壁热流 2 000 kW/m²、300 s。

2 结果与讨论

2.1 HIT-J01 腻子工艺性能

HIT-J01 腻子具有黏度可调的特性,可采用灌注、涂刷、喷涂的工艺方式(表 1),满足了细缝、孔洞和面积粘接的使用要求。腻子室温/24 h 固化,或者 150℃/2 h 固化,解决了大型部件加热困难、不可加热的难题,同时又满足了快速固化的需求。腻子的黏度特性和固化特性使其具有良好的工艺性能。

表 1 HIT-J01 腻子的工艺参数

Tab.1 Technological parameters of heat-resistant putty

施工方式	固化条件	表干时间/min
灌注	室温 24h,接触压	120
涂刷	80℃/2h,接触压	30(80℃)
喷涂	150℃/2h,接触压	5(150℃)

2.2 HIT-J01 腻子的粘接性能

HIT-J01 腻子对 C/SiC 试片、C/C 和气凝胶粘接性能见图 1。可以看到,腻子对 C/SiC 的粘接强度明显高于 C/C,这主要是因为 SiC 具有较高的表面能,有利于粘接成分的浸润、扩散。测试温度为 450℃,腻子的粘接强度的粘接均有不同程度的下降,这主要是由于 450℃条件时,腻子中的有机成分硅树脂已经分解。测试温度为 1 200℃,C/SiC 试样的粘接强度下降为 1.8 MPa,C/C 试样的粘接强度仅为 0.8 MPa,这主要是因为在该温度条件下,C/SiC、C/C 试样发生了严重的烧蚀。

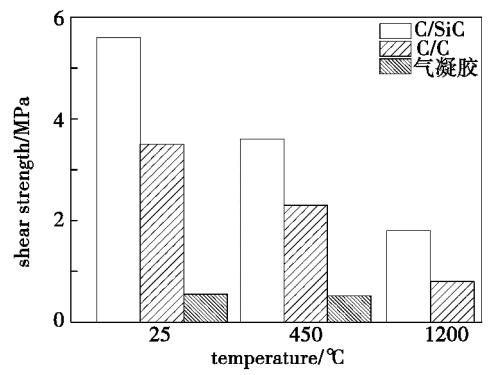


图 1 HIT-J01 腻子的粘接性能

Fig.1 Shear strength of putty at different temperature

2.3 HIT-J01 腻子的抗热震性

由于 C/C 基材在高温热空气条件极易氧化烧蚀,气凝胶本身的耐热性差,为了考核腻子在高温条件下抗热震性能,选取 C/SiC 试片作为热震试片基材。从图 2 中可见,试样经热震循环 10 次后,表面无鼓泡、开裂、脱落等现象,经放大 500 倍后看到,腻子涂层表面仍完整,无裂纹。

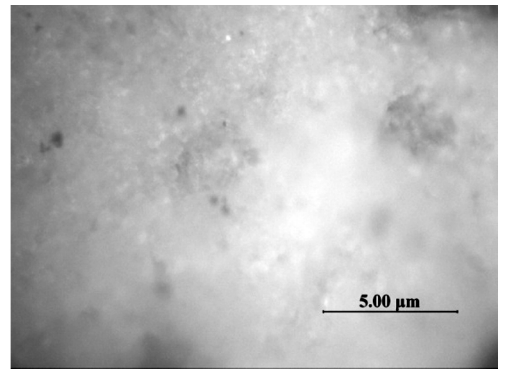


图 2 腻子涂层在 1 200℃热震后形貌图(C/SiC)

Fig.2 Macrostructure of putty coating after thermal shock at 1 200℃

从图 3 可得,在 1 000℃时,腻子样条的线胀系数为 $1.97 \times 10^{-6}/K$,体积膨胀率约为 0.59%,腻子试样具有低膨胀的特性,从而提高了腻子的抗热震性能。

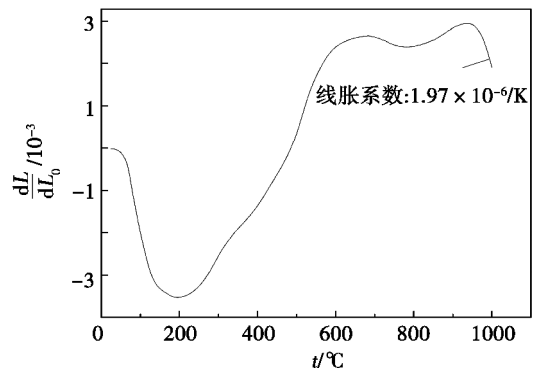


图 3 试样的线胀系数曲线

Fig.3 CTE curve of heat-resistant putty

由于 C/SiC、C/C、气凝胶均有低膨胀的特性,这与腻子的膨胀特性相匹配,进一步降低了热冲击所带来的内应力,提高了腻子同基材界面的热稳定性。图 4 为腻子样品 XRD 分析谱图,其中曲线(a)为烧蚀前腻子的 XRD 谱图,曲线(b)、(c)和(d)分别为 800、900 和 1 200℃ 烧蚀后的 XRD 谱图。

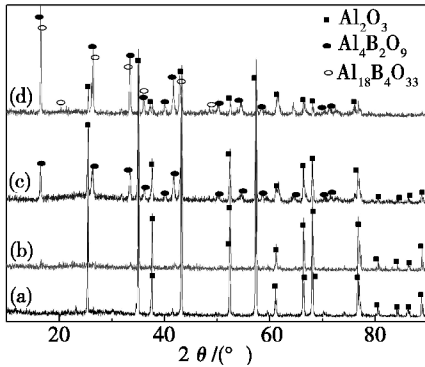


图 4 HIT-J01 腻子高温烧蚀前后 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of heat-resistant putty at different temperature

由图 4 可知,有 Al_2O_3 的衍射峰存在,但未发现明显的 B_4C 的衍射峰,可能的原因在于 B_4C 加入的量较少而未被检测到,另一种可能在于 B_4C 弱小的衍射峰被 Al_2O_3 的衍射峰所掩盖。经 800℃ 烧蚀后,

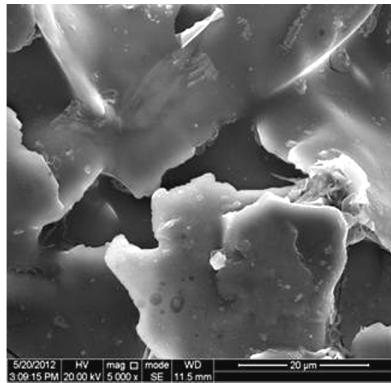
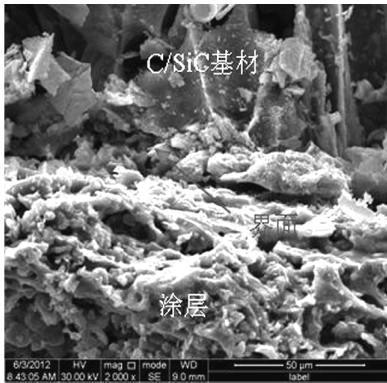
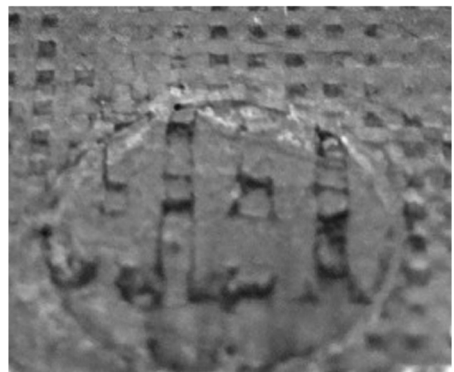
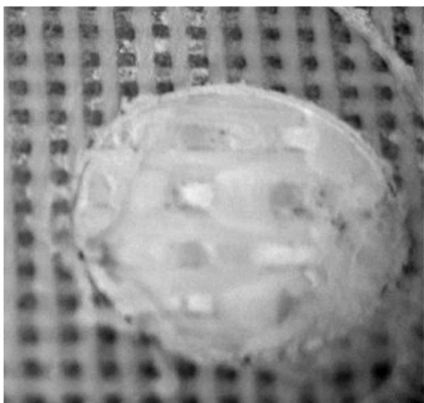


图 5 1 200℃ 热震后 HIT-J01 腻子粘接试样截面形貌

Fig. 5 Cross-section morphologies of samples after thermal shock at 1 200℃

2.4 HIT-J01 腻子抗冲刷性能

图 6 为经风洞考核后腻子的外观。



(b) 考核后

图 6 腻子试件风洞考核前后照片

Fig. 6 Photos of putty samples before and after wind tunnel test

(下转第 46 页)