

# 抗高热流防静电涂层性能

刘剑锋 卢 鹄 李晨光 孙伟华 李 颖

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

**文 摘** 研制了一种抗高热流防静电涂层,对涂层的抗高热流冲刷、防静电等性能进行了研究。经 1.5、2.5、3.6、7.2 MW/m<sup>2</sup>短时(1 s)热流冲刷后,涂层无鼓泡、剥落,烧蚀前后体积电阻率均 $<1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ,且具备一定的环境防护功能。

**关键词** 抗高热流冲刷,防静电,涂层,热流密度

## Performance of High Heat Flux Resistant and Anti-Electrostatic Coating

Liu Jianfeng Lu Wu Li Chengguang Sun Weihua Li Ying

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

**Abstract** A high-heat-flux resistant and anti-electrostatic coating was developed. The high-heat-flux resistant and anti-electrostatic performance was studied. The coating shows good adhesion to the substrate material without bubbling and peeling phenomena after exposing to 1.5, 2.5, 3.6 and 7.2 MW/m<sup>2</sup> heat flux. The volume resistivity of the coating before and after washing are both  $\leq 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ . The coating also shows excellent environment-durable performance.

**Key words** High heat flux resistance, Anti-electrostatic, Coating, Heat flux density

### 0 引言

火箭及导弹在点火起飞瞬间,发动机壳体等部位外表面会受到强热流冲刷,为防止其结构及内部器件受到破坏,外表面需涂覆具有抗高热流冲刷性能的保护涂层。同时为避免起飞过程中飞行器部段外表面与大气气流摩擦产生的静电积累,该防护涂层必需具备一定的防静电功能。此外,针对其在存贮、运输过程中可能遇到的高温高湿环境,防护涂层还需具备一定的防腐、耐候性能。许多文献侧重于涂层的隔热、耐烧蚀等耐热性能的研究,未能兼顾常温、高温条件下的防静电功能以及耐环境性能和长期贮存功能<sup>[1-4]</sup>。本文针对防护涂层的多种功能要求开展了防热、抗热流冲刷、防静电及环境防护等性能研究。

### 1 实验

#### 1.1 材料

抗高热流防静电涂层(自制);LY12 硬铝,23 cm×17 cm×3 cm;T300/603 碳环氧复合材料,23 cm×17 cm×3 cm。

#### 1.2 试样制备

分别以铝、碳环氧复合材料为基材,采用喷涂工

艺制备涂层试样,涂层厚度分别为 0.2、0.5 mm,于室温下放置 5 d 以上完全固化。

#### 1.3 性能测试

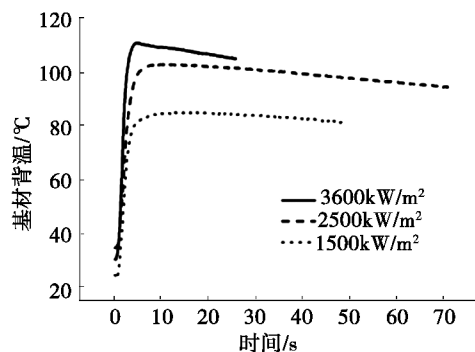
剪切强度测试按 GB/T7124—1986 进行;热导率测试按 GB/T10295—2008 进行;比热容测试按 GJB330A—2000 进行;体积电阻率测试按 GB/T1410—2006 进行;防盐雾试验按 GB/T1771—1991 进行;防湿热试验按 GB/T1740—1989 进行;防霉菌试验按 GB/T1741—1989 进行;热流冲刷试验,时间为 1 s,热流密度分别为 1.5、2.5、3.6、7.2 MW/m<sup>2</sup>。

### 2 结果与讨论

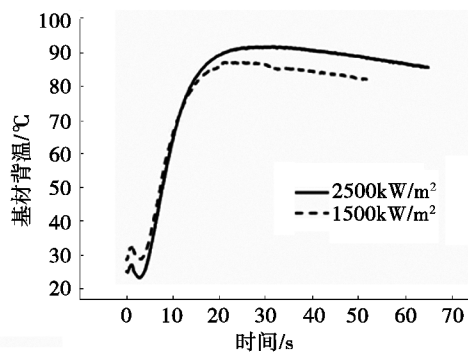
#### 2.1 防热性能

图 1 为 0.5 mm 厚度涂层热流冲刷后试样基材背温变化曲线。当基材为铝时[图 1(a)],涂层的最高背温随热流密度增加逐步升高;热流冲刷 1 s,在点火瞬间,基材背温立即上升,升温速率很大,5~10 s 后背温达到最高,随之缓慢降低。三种热流条件背温变化规律相同。当基材为碳环氧复合材料时[图 1(b)],背温随热流密度的增加变化不明显;碳环氧基材在点火后基材背温变化规律也有所不同。在点火

后 5 s 内, 基材背温有小幅度波动, 有一先升后降再升的过程, 但时间短幅度小(5 ~ 10℃), 约 5 s 后背温开始升高, 升温速率比铝基材略低; 点火 20 s 前后温升达到最高, 最高背温比铝基材滞后 10 ~ 15 s, 随之缓慢降低, 降温速率与铝基材没有明显差异。



(a) 铝基材



(b) C/E 基材

图 1 涂层经不同热流冲刷后基材背温变化情况

Fig. 1 Variation of back temperature of substrate material with 0.5 mm coating after exposing to different heat flux

点火后, 热量向涂层内部及基材传导, 导致基材温度升高; 受热后涂层成分发生分解、熔融、蒸发和升华等物理化学变化吸热<sup>[5]</sup>, 分解产物发生化学反应吸热, 加上涂层和基材的辐射散热, 导致基材温度降低。上述两者之间是热量相互抵消的过程。由于吸热和散热过程滞后于热传导过程, 因此基材背温先上升后降低。由于碳环氧基材的热导率较低, 因此背面温升较慢, 且最高背温所对应的时间较长; 由于比热容较大, 基材本身的吸热-散热平衡异于铝基材, 因此基材背温变化规律有所不同。热流冲刷后各试样的基材最高背温反映了涂层的隔热效果(图 2)。

当基材为铝时, 在不同热流条件下, 涂层的基材最高背温较空白样均有明显降低, 说明涂层隔热效果较好。此外, 涂层厚度对隔热效果影响程度较大, 随厚度增加, 基材最高背温降低幅度明显增加。当涂层厚度相同时, 在热流密度为 1.5 MW/m<sup>2</sup> 时, 碳环氧基材与铝基材背温差别不大; 热流密度增加至 2.5 MW/m<sup>2</sup> 时, 碳环氧基材背温比铝基材背温略低。当热流密度为 7.2 MW/m<sup>2</sup> 时, 涂层的隔热效果显著:

0.2 mm 的涂层, 铝基材最高背温为 266℃, 比空白件降低了 244℃; 0.5 mm 的涂层, 铝基材最高背温为 122℃, 比空白件降低了 388℃。

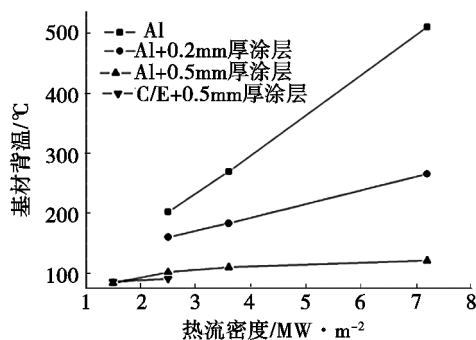


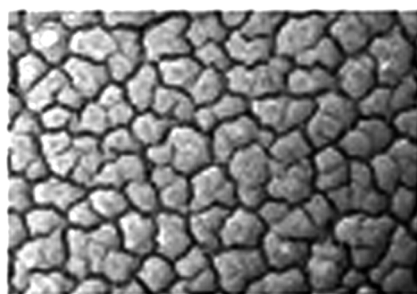
图 2 热流冲刷试验后试样基材最高背温

Fig. 2 Highest back temperature of substrate materials after exposing to different heat flux

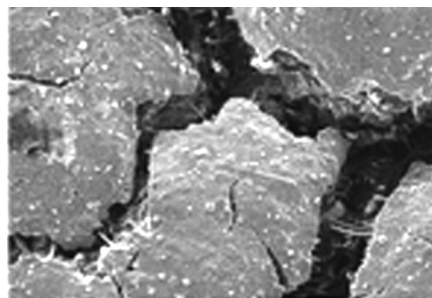
由于涂层中添加了金属填料, 和低密度隔热涂层<sup>[6]</sup>相比, 涂层的密度( $\rho=1.65 \text{ g/cm}^3$ )、热导率 $[\lambda=0.41 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}]$ 较高, 比热容 $[c_p=1.21 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}]$ 较低。若完善涂层配方, 其隔热效果有望得到改善。

## 2.2 抗热流冲刷性能

经 7.2 MW/m<sup>2</sup> 等不同热流冲刷, 虽然涂层表面出现了龟裂, 但涂层表面均无鼓泡、剥落现象, 涂层厚度未减小, 且与两种基材结合力良好, 涂层的抗冲刷性能优异, 满足应用要求。其涂层表面观形貌见图 3。



(a) 11×



(b) 100×

图 3 经 7.2 MW/m<sup>2</sup> 热流冲刷试验后涂层表面电镜照片

Fig. 3 SEM of coating surface after exposing to heat flux of 7.2 MW/m<sup>2</sup>

从图 3(a) 看出, 热流冲刷后涂层表面均匀龟裂, 裂纹表现为树脂基体的开裂, 说明树脂基体热分解后与基材膨胀系数不匹配, 涂层龟裂现象有望通过完善涂层配方和提高涂层与基材热胀系数的匹配得以改善。图 3(b) 显示, 涂层烧蚀界面致密完整, 无明显机械剥蚀现象, 这是由于涂层树脂基体环氧有机硅分子中含有大量的—OH 键和环氧结构, 与基材附着力较高; 同时作为主链的 Si—O 键的键能较大, 热稳定性好, 不易断裂; 受高热流氧化时, 在涂层表面生成了富于 Si—O—Si 键的稳定保护层<sup>[7]</sup>; 加之涂层中添加了高硅氧纤维等熔融型烧蚀填料, 在高温下熔融形成了抗高热流的 SiO<sub>2</sub> 液态膜<sup>[8]</sup>, 减轻了对涂层内部的烧蚀。

### 2.3 防静电性能

热流冲刷前后涂层体积电阻率见表 1。

表 1 热流冲刷前后涂层体积电阻率

Tab.1 Volume resistivity of coating before and after exposing to heat flux  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$

未冲刷	1.5MW/m <sup>2</sup>	2.5MW/m <sup>2</sup>	3.6MW/m <sup>2</sup>	7.2MW/m <sup>2</sup>
0.25	1.1	2.4	5.8	37

涂层在常温下体积电阻率较小, 这是应为, 导电填料微粒之间连续接触在涂层内部形成了导电网络<sup>[9]</sup>。热流冲刷后涂层电阻率均  $< 1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ , 说明龟裂纹并未深及涂层底部, 由导电填料颗粒形成的导电通路未被完全破坏。经 7.2 MW/m<sup>2</sup> 热流冲刷, 涂层体积电阻率较大, 达到了  $3.7 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ , 这是因为热流冲刷后涂层龟裂程度较大, 涂层内部的导电通路破坏严重; 但经高热流冲刷后的涂层防静电性能亦会随着龟裂现象的改善得到提高。

### 2.4 其他性能

涂层的力学、环境保护性能见表 2。从表 2 看出, 涂层抗冲击强度、拉剪强度较高, 划格试验为 1 级, 说明涂层与基材结合力良好。经 21 d 盐雾和湿热试验  $[(47 \pm 1)^\circ\text{C}, \text{相对湿度}(96 \pm 2)\%]$ , 涂层无鼓泡、生锈和剥落现象; 经 28 d 霉菌试验, 涂层表面只有轻微长霉, 长霉程度为 1 级。因此涂层具备一定的

环境保护性能。

表 2 涂层力学、环境保护性能

Tab.2 Mechanical properties and environment-durability of the coating

冲击强度 /kg·cm	拉剪强度 /MPa	划格试验 (级)	防盐雾 (21d)	防湿热 /(21d)	防霉菌 (28d)
$\geq 50$	1	4.5	无鼓泡剥落	一级	一级

### 3 结论

(1) 涂层基材背温与基材、热流密度、涂层厚度有关; 点火后基材背温大致先升后降, 但铝基材的升温速率大于碳环氧复合材料, 且前者背温受热流密度、涂层厚度的影响程度大于后者;

(2) 涂层经 1.5、2.5、3.6、7.2 MW/m<sup>2</sup> 短时热流冲刷后, 无鼓泡、剥落, 与铝基材、碳环氧基材结合力良好, 隔热效果明显, 烧蚀前后体积电阻率均  $< 1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ , 且具备一定的环境保护性能。

### 参考文献

- [1] 郭亚林, 梁国正, 丘哲明, 等. 某固体发动机壳体外防热涂层研究[J]. 宇航材料工艺, 2003, 33(3): 21-23
- [2] 赵英民, 刘瑾. 高效防热隔热涂层应用研究[J]. 宇航材料工艺, 2001, 31(3): 42-44
- [3] 姜贵庆, 刘连元. 高速气流传热与烧蚀防护[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003: 31-39
- [4] 马淑雅, 吴松林. 室温固化 R-III 防热涂层及其应用[J]. 航天制造技术, 2002, 8(4): 22-25
- [5] 郭正. 宇航复合材料[M]. 北京: 宇航出版社, 1999
- [6] 惠雪梅, 张炜, 王晓洁. 树脂基低密度隔热材料的研究进展[J]. 材料导报, 2003, 17: 233-324, 245
- [7] 王百亚, 王秀云, 张炜. 碳纤维复合材料壳体用环氧改性有机硅涂料的研制[J]. 宇航材料工艺, 2007, 37(1): 28-31
- [8] 高守臻, 魏化震, 李大勇, 等. 烧蚀材料综述[J]. 化工新型材料, 2009, 37(2): 19-21
- [9] 刘尚合. 静电理论与防护[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1999

(编辑 吴坚)