

HG 系列耐热隔热涂层的研究及其性能试验

马天信 李晓奋 周一博

(西安长峰机电研究所, 西安 710065)



摘要: 分析了飞行器在飞行过程中, 外部表面急剧升温并产生气流剥蚀的原因, 并介绍了外表面耐热措施及材料。重点研究了 HG 系列耐热隔热涂料的基本原理和组成, 对耐热涂料和固化后涂层的基本性能、功能性能、耐环境性能等作了全面的考核和试验。

关键词: HG 系列; 耐热隔热涂层; 涂层性能

Research and Performance Test of HG Series Thermal Insulation Coating

Ma Tianxin Li Xiaofen Zhou Yibo

(Xi'an Changfeng Research Institute of Mechanism and Electricity, Xi'an 710065)

Abstract: This paper analyzes the reason of aircraft outer surface heating up and generating airflow erosion during the flight, and introduces the thermal protection measures and materials of the outer surface. Focusing on the basic principles and elements of HG series heat insulation coatings, a comprehensive performance assessment and testing are made for basic performance, functional performance, and environment resistance of the heat-resistant coatings and the cured coating.

Key words: HG series; thermal insulation coating; coating performance

1 引言

当飞行器的飞行速度达到 3Ma 以上时, 在飞行过程中, 飞行器对前方空气的压缩及与周围空气的摩擦、气动加热和气流剥蚀现象特别严重, 温度会在 700℃ 以上, 如果没有耐热措施, 将导致飞行器结构强度急剧下降, 很容易在大气中焚毁。耐热设计的目的和任务就是设计出一种能经受这类气动加热环境而使飞行器免于发生过热或烧毁的外耐热材料^[1]。

外耐热材料一般是涂层材料或涂层与复合材料组成的结构耐热材料, 其中涂层材料是由聚合物基体、阻燃剂、增强填料、隔热材料、耐热材料及其它助剂组成的具有耐高温、隔热、抗剥蚀的烧蚀型功能材料^[2]; 涂层材料工艺简单, 受产品结构影响小, 工艺周期短、成本低。外耐热涂层材料经喷涂、刮涂或

刷涂成型在壳体外表面称外耐热层, 其主要作用是对飞行器起隔热和抗热流剥蚀作用, 防止高温、高速气流降低壳体强度和危及其结构完整性, 保证飞行器及其发动机能够可靠地工作。

外耐热技术一直是飞行器研究领域的重要内容, 各国一直都将外耐热技术作为飞行器的核心技术之一予以高度重视。随着我国飞行器新技术的不断发展, 外耐热技术研究已成为提升我国高超声速飞行器研究水平的前瞻性研究课题。

目前, 从耐热涂层到复合增强材料, 开展外耐热材料的研究较多。本文主要研究作者研制的系列耐热涂料产品之一, HG 系列耐热隔热涂料的基本组成及其涂层的性能。

2 HG 系列耐热隔热涂料的基本组成^[3, 4]

根据涂料材料的用途不同，其基本组成有所差异，但基本的成膜树脂、固化剂、助剂等，对于树脂基涂料均是不可缺少的。一般的树脂有环氧树脂、聚氨酯、醇酸树脂、有机硅树脂、酚醛树脂等，固化剂依据树脂不同而有所不同，就是同一类树脂，固化剂也有几十种，助剂种类就更多。隔热涂料是一类特殊功能性涂料，不同于一般的通用涂料，除满足通用涂料基本性能外，关键在于满足耐热性、隔热性、高耐温烧蚀性、高低温热变性、耐环境适应性、成型工艺性（例如：一般涂层厚度 $\leq 0.2\text{mm}$ ，隔热涂层一般厚度 $\geq 0.5\text{mm}$ ，特殊情况 $\geq 4\text{mm}$ ），特殊的功能赋予特殊要求。树脂一般不是通用树脂，需要耐热性良好、耐烧蚀性良好、强度适中、具有柔韧性和良好的成型工艺性以及环境适应性，对于这样的树脂体系，国内外均投入大量人力和资金研制，有些已经应用于产品，但多数还处于实验室研究阶段。聚酰亚胺、聚苯咪唑等树脂，耐高温性良好，但作为涂料树脂，工艺实现性较差，不能作为单一树脂应用。HG系列隔热涂料的基料树脂是几种树脂的复合体，加入自行研制的一种耐热树脂，兼顾耐热性、粘接性、耐烧蚀性和工艺性，完成了树脂的复配和改性。

表1 HG系列隔热涂料基本组成

序号	组分名称	规格或牌号	质量份数
1	改性树脂H	工业	80~100
2	改性树脂G	工业	20~30
3	耐热树脂C	工业	5~10
4	硅酸盐填料	工业	20~25
5	陶瓷粉末	工业	7~10
6	硅微粉	工业	10~15
7	氧化铁	工业	5~8
8	微珠	工业	8~10
9	复合固化体系	工业	20~25
10	磷硼复合体系	工业	5~10
11	其它	工业	10~15

作为功能涂料，除了对成膜树脂有特殊要求以外，还需要加入功能性填料。功能填料应具有耐热性、隔热性、耐烧蚀性、抗剥离性。有些起物理作用，例如增加涂层的强度；有些起化学作用，在高温发生化学吸热反应，带去部分热量，同时在涂层表面形成一层泡沫状材料，起到隔热和辐射热量作用，可以降低温度。此外，功能性填料要满足与树脂体系以及助剂体系的融合性，不能形成分散体。有些功能填料，性能可能还相互制约，例如：耐烧蚀性与隔热性填料，抗气流冲刷性与工艺性

填料等，这些均需要平衡性能，研究出合理的填料以及添加方式和添加量。HG系列隔热涂料的功能填料主要是硅酸盐填料、磷酸和硼酸盐填料、硅微粉、超短纤维、氧化铁等，这些填料和其它组分融合性较好，组成稳定，既有功能性，又有相互匹配性。HG系列隔热涂料基本组分见表1。

3 试验结果与分析

各种试样的制备均按相应的国家标准或者国家军用标准完成，对于自行设计的试验方法，测试内容作具体说明。

3.1 涂料和涂层的基本性能

3.1.1 涂料的储存性与使用性

试验证明HG系列隔热涂料在常温下储存稳定性良好，存放半年性能没有明显变化。此外，涂料工艺应用的合理性、可行性也是直接影响涂料应用的重要因素。配制350g的HG隔热涂料，在20~23℃使用期大于20h，在28~31℃使用期大于8h，配好的涂料使用期较长，完全满足应用工艺一般规定的3h使用期要求。

3.1.2 涂层密度

测试方法采用GB/T1463—2005，HG系列涂层密度1.16~1.29g/cm³，密度比较小。

3.1.3 涂层附着力(粘接性能)

涂层的粘接强度（或者称为与基体的附着力）是涂料最基本的性能之一，关系到飞行器在高速运行过程中防护涂层是否脱落，直接影响到飞行器的安全。在隔热涂料研究之初就明确提出对涂层粘接性的要求。试验研究了常温20℃、中高温100℃和高温180℃以及低温-40℃的粘接强度，还对比了基材镁合金、铝合金、钢材。试片大小及测试方法依据GB7124，试验结果见表2。

表2 HG4隔热涂层粘接性能

数据 温度/℃	样品		
	铝合金-铝合金 /MPa	钢-钢/MPa	镁合金-镁合金 /MPa
20	6.56	8.78	5.69
100	4.28	5.29	4.25
180	1.25	2.31	1.22
-40	6.41	8.74	5.65

常温粘接强度是涂层常温存贮、运输、试验必须

具备的强度，是基本强度。考虑到隔热涂层是功能性材料，其厚度一般比较厚，在固化过程和使用过程中，容易出现裂纹和分层，要求涂层有一定的韧性，此外，还要综合平衡其它各项性能，粘接强度和内聚强度并不是越大越好，需要一个相互匹配的合适值。此外，对于同样的涂层和固化工艺，钢材粘接强度最大，铝合金粘接强度次之，镁合金最小，这与基材硬度、表面微结构以及表面活性有关，这一数值结果符合教科书介绍的一般规律，这里不再分析。高温选定的两个温度点，分别为 100℃ 和 180℃，比较符合飞行器运行时涂层底层温度，180℃ 时，涂层粘接强度仍然大于 1MPa，说明涂层耐高温性较好。低温选定温度点为 -40℃，依次验证涂层低温是否变脆。实验证明，涂层低温粘接强度大于 5MPa，与常温相比，粘接强度没有明显变化，说明涂层低温粘接性能良好。

3.1.4 涂层抗拉强度及弹性模量

设计哑铃形模具，通过多次浇涂，涂层固化后脱模。HG4 涂层的抗拉强度 8.290MPa，弹性模量 585.5MPa。

3.1.5 涂层线膨胀系数

测试方法采用 GB/T1036—1989，HG1 线膨胀系数 (1/℃) (20~200℃) 为 1.92×10^{-5} 。

3.2 涂层的性能

3.2.1 烧蚀性能

烧蚀性能是检验涂层耐高温剥蚀、耐冲刷的主要性能之一，试验选取了五个配方的涂层，基本反映了 HG 系列涂层的性能。作为涂层材料，其烧蚀性能良好。试片大小及测试方法依据 GJB—323A—96。具体结果见表 3。

表 3 HG 隔热隔热涂层烧蚀性能

序号	代号	烧蚀时间/s	线烧蚀率 /mm·s ⁻¹	质量烧蚀率 /g·s ⁻¹
1	HG-1	9.77	0.251	0.082
2	HG-2	9.74	0.255	0.084
3	HG-3	9.78	0.230	0.084
4	HG-4	9.91	0.244	0.090
5	HG-5	9.85	0.239	0.091

3.2.2 隔热性能

涂层的隔热性关系到飞行器运行中气动加热时热量传递的速度。可以通过导热系数的大小反映涂层的隔热性。导热系数越小，涂层隔热性越优良。对于同一种材料，不同温度对应不同的导热系数。试验设

定三个温度梯度，分别是常温 20℃、中高温 100℃ 和高温 200℃，选取三种试样，比较全面地考核了隔热涂层的隔热性能。试验结果见表 4，数值比较集中，差异不明显，说明 HG 隔热隔热涂层隔热性受温度的影响较小。此外，每一个温度点对应三个试样，具体数值也比较接近，没有离散的数据，大体在 0.2~0.3W/(m·K) 之间，说明试验结果比较真实可靠。

表 4 HG 隔热隔热涂层导热系数性能

数据		样品		
		HG3	HG4	HG6
λ /W·(m·K) ⁻¹	20℃	0.321	0.270	0.271
	100℃	0.291	0.224	0.249
	200℃	0.289	0.237	0.258

3.2.3 涂层比热容性能

涂层的比热容也是一个反映涂层隔热性良好的参数。试验比热容的测定设定了三个温度梯度，分别是常温 20℃、100℃、200℃，选取三种试样，比较全面地考核 HG 系列隔热隔热涂层的比热容性能，试验结果见表 5。作为涂层，比热容超过 1.2kJ/(kg·K)，比热容较大，对隔热性能有利。

表 5 HG 隔热涂层比热容性能

数据		样品		
		HG3	HG4	HG6
C _p /kJ·(kg·K) ⁻¹	20℃	1.253	1.167	1.212
	100℃	1.244	1.255	1.256
	200℃	1.257	1.214	1.238

3.2.4 涂层高温失重性能

将已经固化的 HG1 涂层试样放置在预选设定的 900℃ 马弗炉内，烧蚀 6min，质量保持率 65.2%，涂层试样表面微有膨胀，但未龟裂，没有气泡和气孔，强度仍较好。

3.2.5 涂层耐高低温循环试验

高低温循环的过程是：从初始室温升到 65℃，保温 48h，然后又降温到 -50℃，同样保温 48h。再升温、降温，每隔 48h 一个温度循环，连续 19d (包括升温和降温时间)。试样试验前、后的表面状态分别如图 1、图 2 所示。温度循环试验的升、降温速率小于或等于 5℃/h。



图1 试验前的表面状态



图2 试验后的表面状态

隔热隔热涂层温度循环试验时间为 19d。该试验主要考核隔热涂层在贮存或高、低温交替变化情况下的结构完整性、工作的可靠性和性能的稳定性。试验结果表明，HG 隔热隔热涂层在高、低温交替变化情况下结构完整且性能稳定。

3.2.6 涂层低温模拟实际试验

在铝合金和镁合金圆柱状基材上涂覆 HG1 涂料，涂层厚度 3.0~4.0mm，在低温-40℃保持 2h，然后继续降温到-55℃，再保持 6h，涂层未发生裂纹、脱粘等现象。

3.3 涂层“三防”性能

3.3.1 涂层耐湿热性能

在钢板表面涂 HG1 涂料，涂层厚度 1~1.5mm，按 GJB150.9—86 的要求实验，以 24h 为一个周期，每周分升温、高温高湿、降温和常温高湿四个阶段，共进行 10 个周期，试验过程见表 6。

表6 湿热试验条件与过程

升温阶段	温度/℃	30→60
	相对湿度/%	95
	升温时间/h	2
高温高湿阶段	温度/℃	60
	相对湿度/%	95
	保温保湿时间/h	6
降温阶段	温度/℃	60→30
	相对湿度/%	95
	降温时间/h	8
常温高湿阶段	温度/℃	30
	相对湿度/%	95
	保温保湿时间/h	8
周期数(每周期 24h)		10

试验完成后，试验样品无变化，表面无裂纹、脱落现象、涂层完整，涂层耐湿热性良好。

3.3.2 涂层耐盐雾性能

在钢板表面涂 HG4 涂料，涂层厚度 1~1.5mm，按 GJB150.11—86 的要求试验，试验时间为 96h。温度：(35±2)℃，NaCl 溶液浓度：(5±1)%，PH 值：6.5~7.2，喷雾方式：连续喷雾。

试验结果：试验样品无变化，表面无裂纹和脱落现象，涂层完整，外观无变化，涂层耐盐雾性良好。

3.3.3 涂层耐霉菌性能

在钢板表面涂 HG4 涂料，涂层厚度 1~1.5mm，按 GJB150.10—86 的要求试验。

试验条件：温度：高温(30±1)℃，低温(25±1)℃；湿度：高温段(95±5)%，低温段(95±5)%；菌种：黑曲霉、黄曲霉、杂曲霉、绳状青霉、球毛壳霉。

试验结果：涂层无霉菌生长，耐霉菌为 0 级（最高级别），涂层耐霉菌性良好。

3.4 涂层热老化性能

做抗拉强度试样 2 组，每组 5 件，均按固化工艺完成材料固化，一组放置在常温，一组放进高温老化箱，以 1℃/min 的速率使温度升到 100℃，温度稳定后，保持 240h。同一条件测定拉伸强度，如表 7 所示。

表7 涂层热老化前后拉伸强度对比

序号	老化前拉伸强度 /MPa	老化后拉伸强度 /MPa	备注
1	8.52	9.32	老化后强度不降反升，说明原固化不完全，同时也说明涂层材料耐热老化性能良好。
2	8.81	10.10	
3	8.51	9.65	
4	8.26	9.60	
5	8.27	9.20	
平均	8.47	9.57	

在 90℃ 以下工作（或贮存）的有机高分子材料，按照高于工作温度 8℃，材料寿命减半的经验方法，推算老化试验的时间和温度，经验公式如下：

$$t = 2^n \cdot t' \tag{1}$$

$$T = T_0 + n8 \tag{2}$$

式中， t ——贮存时间，h； t' ——老化时间，h； n ——提高温度 8℃ 的倍数； T_0 ——贮存温度，℃； T ——老化温度，℃。

如果 T_0 取 20℃， T 为 100℃，计算出 $n=10$ ，则 $2^n=2^{10}=1024$ 。计算出 HG 隔热涂层的在常温下(20℃)

(下转第 9 页)