

Application of Super-Hydrophobic Coating on the Waterproof and Anti-Icing Functions Based on the Environment of Space Launch Vehicles

Wei Zhang, Changzhi Liu, Shuqun Fan

Beijing Institute of Astronautical Systems Engineering, Beijing
Email: sherry1509@126.com

Received: Jan. 21st, 2020; accepted: Feb. 5th, 2020; published: Feb. 12th, 2020

Abstract

China's new generation of cryogenic liquid space launch vehicles, represented by CZ-5 and CZ-7, put forward better requirements for the waterproof and anti-icing functions of the structures. This paper introduced the principle and application of super-hydrophobic phenomenon, and briefly described the current situation of the waterproof and icing-free design of rocket structures in China. Through the tests, the application effect and environmental adaptability of super-hydrophobic coating on the rocket structure were studied, and it was verified that the coating has a good waterproof effect on small cracks of the rocket, and improved the icing condition to some extent. A new idea was proposed for the development of lightweight, efficient and multi-functional rocket structure.

Keywords

Rocket Structure, Waterproof, Anti-Icing, Super-Hydrophobic Coating

基于运载火箭使用环境的超疏水涂层防水防结冰应用研究

张 薇, 刘长志, 范书群

北京宇航系统工程研究所, 北京
Email: sherry1509@126.com

收稿日期: 2020年1月21日; 录用日期: 2020年2月5日; 发布日期: 2020年2月12日

摘要

以CZ-5、CZ-7为代表的我国新一代低温液体运载火箭，对箭体结构防水、防结冰功能提出了更高要求。通过介绍超疏水现象的原理及应用背景，简述我国运载火箭箭体结构防水、防结冰设计现状，并通过试验研究超疏水涂层对于运载火箭结构的防水、防结冰应用效果及环境适应性，验证了涂层对箭体表面小缝隙具有良好的防水效果，对结冰情况有一定的改善，为研制轻质、高效、多功能的运载火箭箭体结构提出了新的思路。

关键词

箭体结构，防水，防结冰，超疏水涂层

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

运载火箭遇水受潮，可能引起电路短路漏电，致使电气系统工作异常，如处理不当，可能导致发射任务无法正常执行，甚至影响成败。我国长征系列运载火箭，箭体结构大多不具备防水功能，或仅靠在主要缝隙处粘贴透明胶带，应对发射前数十分钟内可能遇到的短时间雨雪天气。以 CZ-5、CZ-7 为代表的新一代运载火箭，采用液氢、液氧等低温液体推进剂，带来环保、无毒无污染好处的同时，也对箭体结构自身的防水、防结冰能力提出了更高要求。

低温推进剂使得箭体表面大部分区域温度很低，加注推进剂时，空气中的水分遇到温度较低的箭体，极易凝结成小水珠附着在箭体表面，并在重力作用下向下流淌，并从缝隙渗透进入火箭内部。新一代运载火箭主要在海南文昌发射场执行发射任务，发射场环境高温、多雨、潮湿，即使天气晴朗，从推进剂加注至发射的数十小时期间，箭体表面均存在大量的冷凝水流淌，贮箱附近无绝热层保护的区域，更是完全被冰层覆盖。因此，对于新一代运载火箭，箭体结构的防水处理是发射前的一项重要工作。

箭体表面存在诸如铆接、螺接、蒙皮搭接等大量的不可见缝隙，也包括操作舱口盖、分离对接面等一些较大缝隙，当前主要采取措施是用硅橡胶、密封条对缝隙进行封堵。该工作非常繁重，使得火箭在生产和发射阶段操作复杂化，而且增加了火箭重量。据统计，单发火箭防水使用的硅橡胶，总重量可达 100 kg 以上，与一个 Φ^2 米级舱段结构的重量相当。

本文尝试利用超疏水现象，用“以疏代堵”的理念，在箭体表面喷涂超疏水材料，基于运载火箭实际使用环境进行防水、防结冰试验，探究将超疏水材料应用于箭体结构防水性能提升的可行性，为简化火箭发射任务中的箭体结构防水操作、减轻结构重量、提升运载能力提出一种新途径。

2. 超疏水材料及其应用现状

2.1. 超疏水现象形成的原理

人们最早对超疏水现象的认识是从荷叶开始的，荷叶具有的超疏水性表现在雨后的荷叶表面显得非

常的清新和洁净，即著名的“荷叶效应”[1]。通过 Barthlott W.和 Neinhuis C.对荷叶表面微结构的观察，发现荷叶表面具有非常复杂的多重纳米和微米级结构，这种结构使得荷叶具有了非凡的超疏水性能 and 自洁性能，揭开了表面自清洁现象的内在理论[2]。这种水滴在其表面呈球形，具有憎水性质的材料称之为疏水材料。图 1 为水在物体表面的接触角。一般来说，水滴在物体表面的接触角 θ_c 小于 90° 称为亲水材料，大于 90° 叫疏水材料，大于 150° 叫超疏水材料。水滴在荷叶表面的接触角高达 164° 。

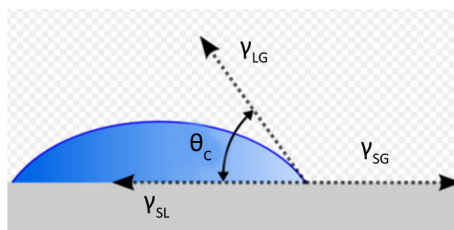


Figure 1. The contact angle of water
图 1. 水在物体表面的接触角

通过研究，人们发现具有超疏水性能的材料有两个共同的属性：

- 1) 材料表面有排列有序的微米级凸出颗粒，其上还有更细小的纳米级颗粒；
- 2) 材料表面有低表面能的生物蜡。

水滴在表面张力作用下，会形成一个球。微纳结构的表面形成一个个微纳米级别的小气室；水珠一般为毫米级别，无法进入气室，于是形成一种水珠在材料表面不进入的状态。生物蜡是一种低表面能、疏水的物质，它加强了微纳结构的疏水效果。这就是超疏水材料的疏水原理。

2.2. 超疏水材料的应用现状

超疏水材料主要利用其自清洁、耐玷污等生物仿生方面的特性进行开发和应用，在诸如军工、农业微流体毛细自灌溉、管道无损运输、房屋建筑以及各种露天环境下工作的设备的防水和防冰等方面有广阔的前景。

1) 防结冰。由于水滴在超疏水表面很难停留，且接触角很大，水滴与表面接触面积较小，热传递效率低，因此超疏水表面具有较好的抗结冰性能。杨军等[3]对超疏水表面技术在发动机防冰部件中的应用进行了研究，认为该技术不仅可以实现防冰，超疏水表面的纳米结构还能通过其自清洁功能减缓腐蚀，从而提高发动机的可靠性和使用寿命。

2) 防污、防腐蚀。利用超疏水材料独特的疏水性，研制无色透明、无毒、无污染的涂料，将其作为防护液喷涂在建筑物内外墙、玻璃、鞋子、衣物等表面，水滴移动更容易，表面的自清洁能力增强，不易氧化、腐蚀[4]。张德建等[5]通过在铝表面制备具有微、纳米结构的粗糙薄膜，实现了 150° 海水接触角，并通过试验验证了超疏水的表面相比普通铝材能达到 99.990% 的缓蚀率，能有效材料的提高抗海水腐蚀性能。

3) 减阻。在管道内壁、船舶外壁等表面制备超疏水薄膜，不仅可提高防腐能力，更能有效减小管道气体、液体运输以及船舶行进阻力，对降低运输能耗、提高输送效率有很大帮助。有试验表明，在铝合金平板表面涂覆一种低表面能的涂层，可减小阻力 18%~30% [6]，这实际上就是超疏水材料的减阻效果。

赵坤等[7]通过试验，验证了经过超疏水材料涂覆的铝合金基体，表面具有良好的超疏水性能，而运载火箭箭体结构的主要材料正是铝合金。

3. 我国运载火箭箭体结构防水、防结冰设计现状

根据结构形式及功能的不同, 运载火箭箭体大结构主要分为贮箱和壳段。我国现役液体运载火箭, 壳段大多为组合式结构, 每个壳段由数百种零组件通过铆接、螺接等机械连接方式装配而成, 因此, 在零组件搭接、对接处, 以及铆钉、螺栓附近, 存在很多细小的缝隙。同时, 根据实际需求, 壳段和贮箱短壳侧壁上设置有大小不一的各种开口, 开口处一般用盖板或小罩子封堵, 用于防尘和防风, 盖板或小罩子的边缘与壳段装配处, 以及用于装配的螺栓、快速锁等连接件附近, 均会存在不同程度的缝隙。此外, 不同壳段之间、壳段与贮箱之间的对接面, 以及级间分离、整流罩分离面处的结构, 均存在缝隙。以上大小不等的缝隙, 广泛分布在箭体结构表面, 均存在渗漏水风险。

针对这些缝隙, 我国新一代低温运载火箭, 主要采取了封堵的方式进行防水处理。对于铆钉孔、抗剪螺栓孔等极小缝隙, 除火箭原有表面喷漆外, 不采取专门防水措施; 对于搭接缝、对接缝等较小缝隙, 采取在缝隙边缘涂抹防水胶的措施; 对于舱口盖等较大缝隙处, 采取粘贴防水密封条和涂防水胶结合的方式, 并选用防水锁等专用连接件。由于箭体结构表面缝隙数量、种类繁多, 这些用于应对防水问题的措施, 延长了结构生产周期, 尤其是一些有特殊功能的结构, 需要在临近发射时进行防水处理, 使原本就很紧张的射前工作更加繁杂, 而且容易出现疏漏。

对于箭体结构的防结冰, 目前未采取专门应对措施, 如出现影响火箭发射任务的结冰问题, 主要靠手动铲除的方式处理。

简言之, 我国运载火箭箭体结构防水、防结冰设计现状详见表 1。

Table 1. Current waterproof and anti-icing design of rocket structure

表 1. 箭体结构防水、防结冰设计现状

缝隙种类	典型结构	防水措施	防结冰措施
极小缝隙	铆钉孔、抗剪螺栓孔	无	无
较小缝隙	搭接、对接缝	涂防水胶	无
较大缝隙	开口封堵结构	密封条、防水胶、防水连接件	无

4. 超疏水涂层箭体结构防水、防结冰试验

4.1. 超疏水试片淋水、结冰试验

为验证某种具有超疏水特性的涂层材料对金属表面疏水性能的影响, 选用航天运载器结构常用的 1.2 mm 厚 2A12 铝合金板, 进行喷水 and 结冰测试。试片表面分别为以下三种状态: 不喷超疏水涂层、不打磨喷超疏水涂层、打磨后喷超疏水涂层。打磨时, 采用 150 目的普通水磨砂纸手工打磨试片表面, 打磨至有明显粗糙感; 喷涂的超疏水涂层选用市购 Ultra-Ever Dry (超级干) 双组份液体喷涂材料, 按产品说明使涂层能完整覆盖试片表面。

4.1.1. 试片淋水试验

1) 未喷涂超疏水涂层的铝合金试片淋水试验

如图 2 所示, 试片水平状态下, 水接触试片表面后, 接触角明显小于 90° ; 试片倾斜时, 水滴不下落, 或缓慢下落, 试片上流下明显水渍, 试片呈亲水性。

2) 不打磨表面, 直接喷涂超疏水涂层的铝合金试片淋水试验

如图 3 所示, 试片水平状态下, 水接触试片表面后, 接触角略大于 90° ; 试片倾斜时, 水滴下落, 试片上流下轻微水渍, 试片具有一定的疏水性。



Figure 2. The uncoated test-piece exhibited hydrophilicity
图 2. 未喷涂试片表现出亲水性

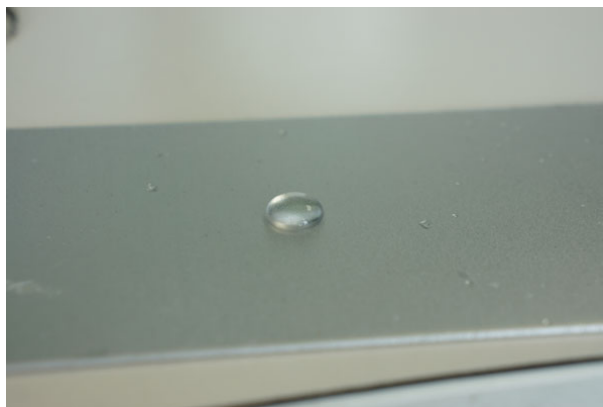


Figure 3. The aluminum alloy test-piece coated without polishing
图 3. 未经打磨直接喷涂超疏水涂层的铝合金试片

3) 打磨表面后，喷涂超疏水涂层的铝合金试片淋水试验

如图 4 所示，试片水平状态下，水接触试片表面后，接触角明显大于 90° ；试片倾斜时，水滴迅速，试片上基本不留水渍，试片具有非常强的疏水性。

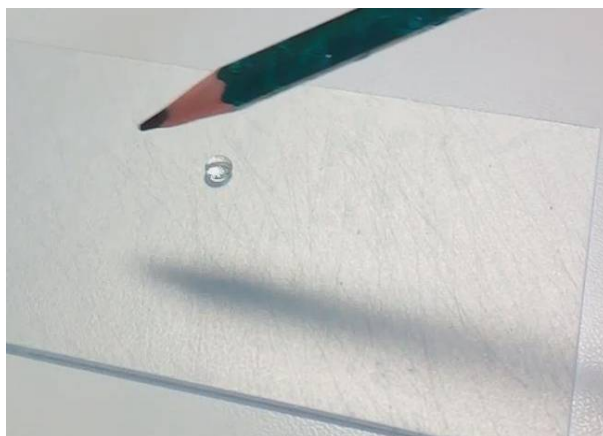


Figure 4. The aluminum alloy test-piece coated after polishing
图 4. 打磨后喷涂超疏水材料的铝合金试片

将 3)中的试片在室内放置数天后, 再进行喷水试验, 超疏水性能基本保持不变; 用手指来回擦拭试片表面半分钟, 疏水性能依然较好, 结果如图 5 所示。



Figure 5. Good hydrophobicity after frequent touch

图 5. 手频繁触摸试片疏水性能依然较好

4.1.2. 试片结冰试验

准备未喷涂超疏水涂层和经打磨并喷涂超疏水涂层的铝合金试片, 表面喷水后, 放置在 -15°C 环境中, 20 分钟后观察结冰情况, 如图 6 所示。可以看出, 外侧两件为未喷超疏水涂层试片, 表面已完全被冰覆盖, 冰层均匀致密, 且越结越厚; 中间两件为喷涂过超疏水涂层的试片, 表面虽有结冰, 但冰呈珠状散布, 且可随重力自行掉落。超疏水涂层对金属表面结冰情况有较好的改善。

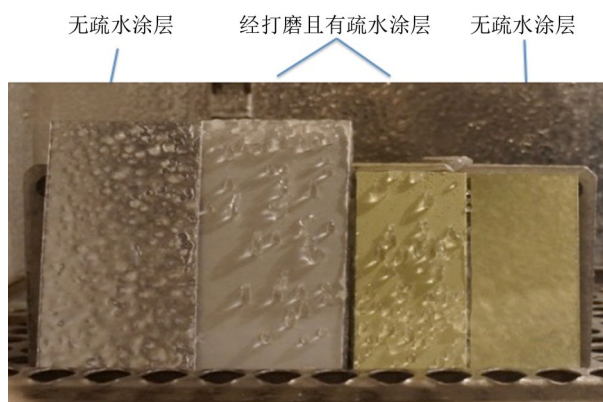


Figure 6. Icing on the surface

图 6. 试片表面结冰情况

4.2. 超疏水典型试验件淋水试验

4.2.1. 箭体结构典型试验件设计

通过前文分析可知, 目前对于箭体结构防水问题的处理, 主要以封堵为主。超疏水材料的疏水特性, 可以将“堵”转变为“疏”。试验表面, 具有超疏水特性的涂层材料, 能够显著提高铝合金表面的疏水性能。为验证其在箭体结构防水问题上的实际应用和效果, 根据运载火箭常见结构形式, 识别易渗漏水的部位, 主要包括口框口盖处、蒙皮搭接缝、部段对接面、螺栓连接处、蒙皮端框搭接处、小整流罩处

等，据此设计了典型舱段防水试验件，如图 7 所示。

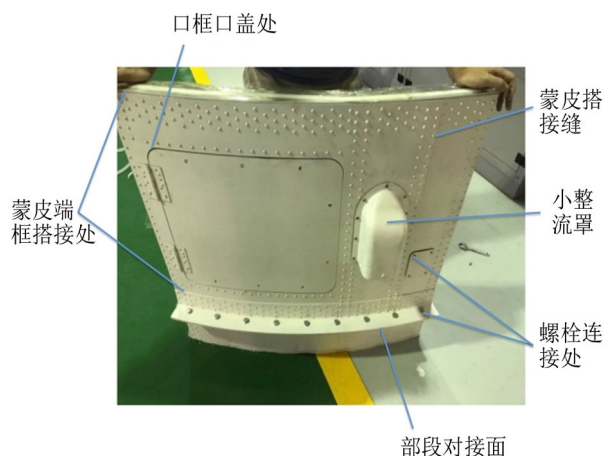


Figure 7. Typical cabin test article
图 7. 典型舱段试验件

试验在淋水箱里进行，试验机略微倾斜，在试验件侧面布置淋雨喷嘴，对试验件喷水。试验条件参考运载火箭环境要求，调节喷嘴的喷水量，模拟中雨条件(降雨强度为 10 mm/h，有风源)。试验在常温常压下进行，试验时间持续 1 小时。试验前，对试验件背面进行保护，如图 8 所示，防止水从侧面进入。分别对喷涂超疏水涂层前、后的试验件进行淋水试验。

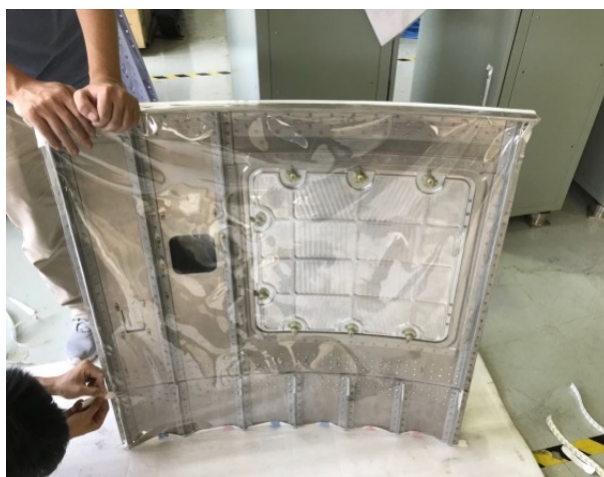


Figure 8. Protection of the back of the test article
图 8. 试验件背面保护

4.2.2. 无超疏水涂层的试验件淋水试验

对未喷涂超疏水涂层的试验件进行淋水试验。

试验过程中，可以观察到水贴着试验件表面流动，与试片试验中铝合金表面表现出的亲水性一致；淋水 1 小时后试验结束，观察试验件背面，可以看到塑料膜内残留了大量水汽，且有存水。经检查，几乎所有预设的可能渗漏水点均有不同程度的渗漏水现象出现。试验结果表面，在无超疏水涂层保护下，由于结构表面具有亲水性质，水很容易在毛细作用下通过细小缝隙，渗漏到结构内侧，如图 9 所示。

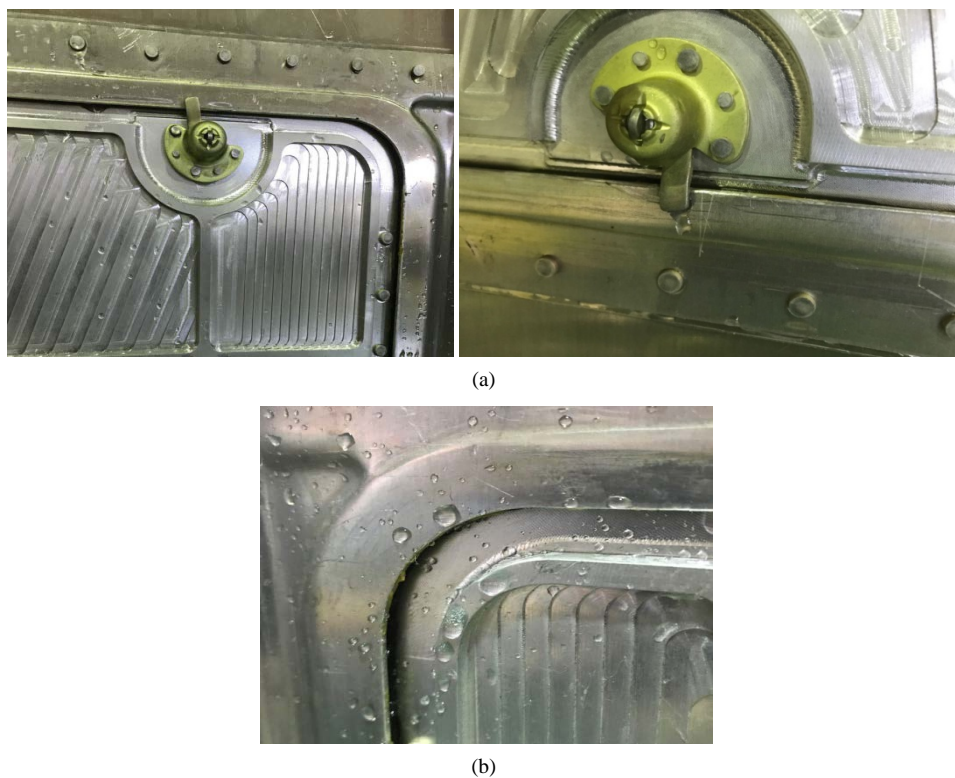


Figure 9. The test article without coating after drenching; (a) The locks of the flap; (b) The edge of the flap
图 9. 无超疏水涂层的试验件淋水后; (a) 口框口盖处的锁; (b) 口框口盖处边缘

4.2.3. 有超疏水涂层的试验件淋雨试验

对喷涂了超疏水涂层的试验件进行淋水试验。

试验过程中,可以观察到水以珠状向四周扩散,与试片试验中喷涂过超疏水材料的铝合金表面表现出的疏水性一致。淋水 1 小时后试验结束,观察试验件背面,如图 10 所示,可以看到背面较为干燥,底部无存水。经过检查,没有出现明显的水流淌情况。可以看出,超疏水涂料对细小缝隙有较好的防水作用。但是在大口盖四角处,有少量水滴出现,如图 11 所示。经分析,该处由于没有锁压紧口盖与口框,出现一定的宏观缝隙,水滴或水流在高速情况下从缝隙处进入到结构内部。由此可见,超疏水材料在较小的缝隙处有较好的防水效果,而较大缝隙则不能有效防水,需要借助于其他防水手段共同提高防水功能。

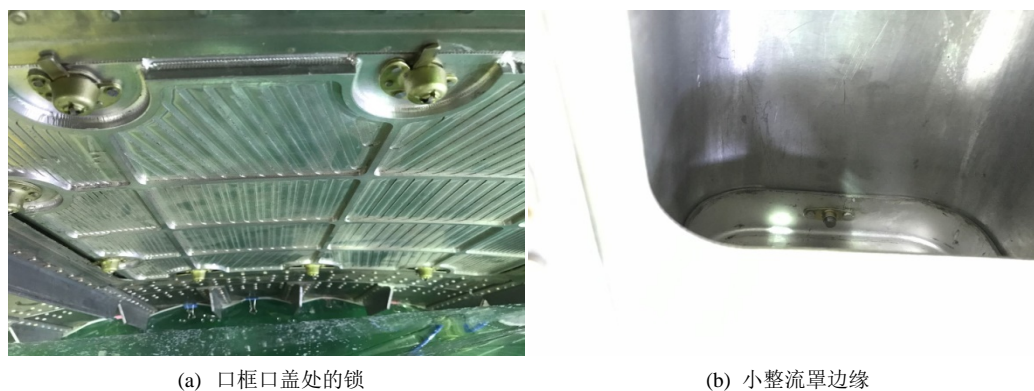


Figure 10. The test article with coating after drenching
图 10. 有超疏水涂层的试验件淋水后背面

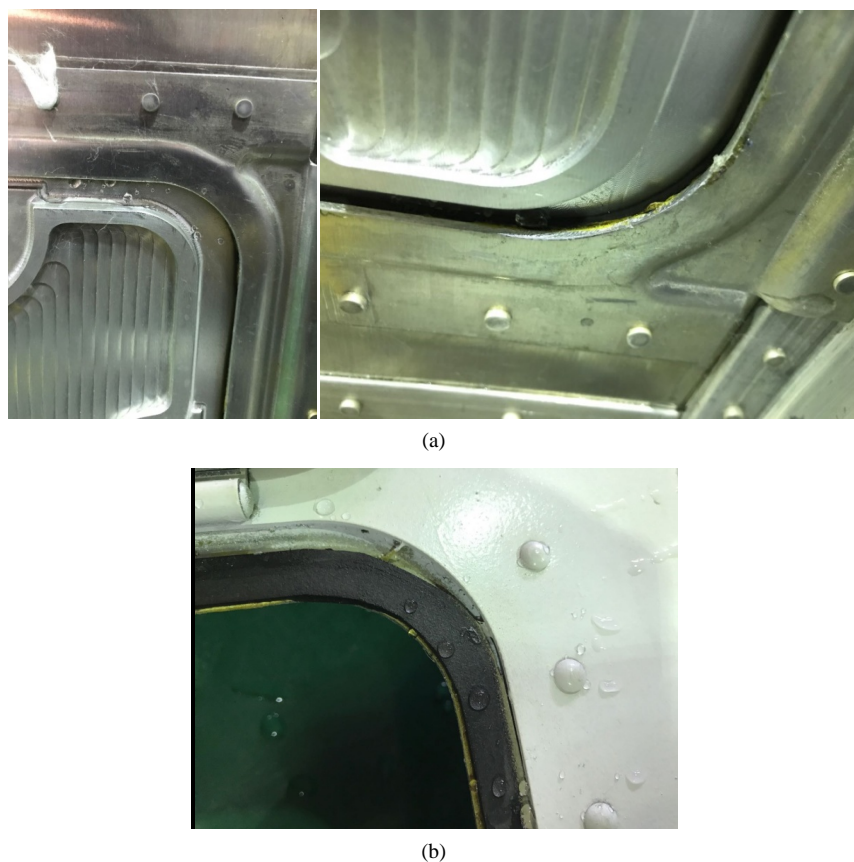


Figure 11. The coated test article after drenching (near the flap); (a) The edge inside the flap; (b) The edge outside the flap

图 11. 有超疏水涂层的试验件淋水后大口盖附近; (a) 口框口盖处内侧边缘; (b) 口框口盖处外侧边缘

通过试验结果可以看出，带有涂层的典型试验件，对于 1 毫米以内细小的缝隙，具有较好的防水效果；超疏水材料并不是对试验件缝隙进行封闭，因此对于有较大缝隙，材料超疏水性无法抵挡水的侵入，仍需结合密封圈、密封胶等措施共同实现结构防水。

4.3. 超疏水涂层典型壁板结冰试验

低温火箭进行推进剂加注时，在推进剂贮箱短壳处会发生结冰现象，结冰导致箭体增重，影响分离，并有冰块脱落砸伤人员及产品的风险。以 CZ-5 为例，芯级贮箱短壳上的结冰面积达数十平米，结冰重量可达数百公斤。

推进剂贮箱短壳的结构形式以铝合金网格加筋壁板为主。截取一段贮箱短壳网格加筋板作为典型试验结构，通过在结构表面喷涂超疏水材料，探索超疏水材料对箭体结构防冰性能的影响。由于实验室很难模拟在海南高温、高湿环境下，水蒸气附着在低温结构表面冷凝、结冰的过程，本文只对超疏水材料的防结冰性能进行探索性试验。试验环境为 -40°C ，水温约 10°C ，水顺着壁面向下流动。

如图 12 所示，试验件左侧为未经处理的原始表面，右侧表面喷涂了超疏水材料。试验开始一段时间后，左侧较右侧结冰速度快，且冰层呈面状分布，而有涂层的右侧冰以颗粒状分布。随着时间推移，冰沿着已结冰区域向四周增长并覆盖原有结构，两侧结冰状况差别不大。在清理冰层时，右侧有涂层的较左侧无涂层的更加省力，说明冰层粘附力较小。

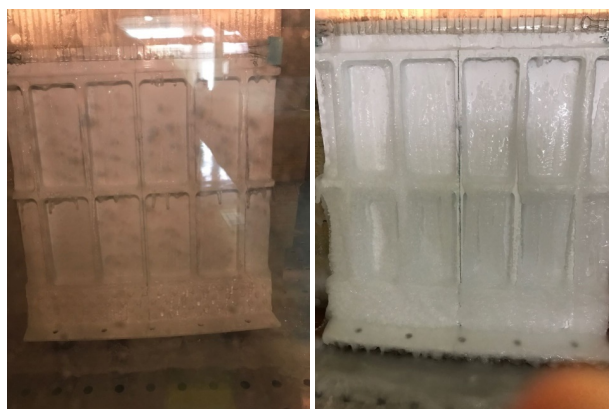


Figure 12. Ice situation (in the early and late)
图 12. 结冰情况，初期和后期

另外，如图 13 所示，去除冰层后，有涂层的结构表面依然表现出较好的疏水性能。



Figure 13. Hydrophobicity maintained after removing the ice
图 13. 除去冰层后依然有较好疏水性能

在试验条件下，超疏水涂层对于箭体结构防结冰的效果在初期较为明显，结冰速度较慢；由于超疏水涂层不能避免结构表面完全不沾水，少量水仍然会凝结成冰，随后接触到表面的冷水在原有冰层表面继续凝结，随着时间推移，结构表面会形成较厚冰层。

需要说明的是，试验条件与真实发射场条件有较大差别，而发射场条件难以模拟，因此还不能直接断定超疏水涂层在发射场条件没有效果。

超疏水涂层可以延缓结构表面的结冰速度，但在长时间低温环境下无法最终阻止结冰，仅能实现冰层较易去除的效果。

5. 结论及展望

试验表明，将超疏水材料涂覆在运载火箭结构表面，具有如下效果：

- 1) 将对于目前未采取专门防水措施的铆钉孔、抗剪螺栓孔的极小缝隙，能进一步提高防水可靠性；
- 2) 对于搭接、对接缝等较小缝隙，可取代涂防水胶工序，简化操作；
- 3) 对于开口封堵结构这一类较大缝隙，在结合现有防水措施的基础上，对提高结构防水能力有一定

作用；

4) 超疏水材料对箭体结构表面结冰有一定减缓效果，并能使冰层更易脱落，对提高箭体结构防结冰能力有一定效果。

超疏水材料可在一定程度上提高运载火箭箭体结构的防水、防结冰能力，但距离工程应用仍有较大距离，需要解决以下关键问题：

1) 提高耐磨性，使其对各种常见运载火箭箭体结构表面状态具有良好的附着性能；

2) 简化喷涂工艺，或将材料的超疏水性能与目前运载火箭表面喷涂的漆、防热涂层等相结合，实现简化防水操作的目的；

3) 针对运载火箭复杂的环境条件以及实际操作、使用需求，超疏水材料需要满足无毒、无污染、成分稳定等要求，并能适应运载火箭高低温、腐蚀、盐雾、霉菌、导电性等环境条件。

参考文献

- [1] Neinhuis, C. and Barthlott, W. (1997) Characterization and Distribution of Water-Repellent, Self-Cleaning Plant Surfaces. *Annals of Botany*, **79**, 667-677. <https://doi.org/10.1006/anbo.1997.0400>
- [2] 刘鲜红, 郝红, 王斌, 曹莉. 自清洁超疏水涂膜的研究与应用[J]. 离子交换与吸附, 2013, 29(4): 377-384.
- [3] 杨军, 张靖周, 郭文, 刘华. 超疏水表面技术在发动机防冰部件中的应用[J]. 燃气涡轮试验与研究, 2013, 26(1): 58-62.
- [4] 钱鸿昌, 李海扬, 张达威. 超疏水表面技术在腐蚀防护领域中的研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 15-24.
- [5] 张德建, 刘长松, 张容容, 杨亭亭. 铝基超疏水表面的制备及海水耐腐蚀性能[J]. 中国科技论文, 2016, 11(4): 390-394.
- [6] 田军, 藤群基. 平板上低表面能涂层的水筒减阻研究[J]. 科学通报, 1996(18): 1667-1669.
- [7] 赵坤, 杨保平, 张俊彦. 铝合金基体超疏水表面的制备及防冰霜性能研究[J]. 功能材料, 2010, 41(S1): 80-83.