

纳米材料在固体发动机上的应用

张淑慧 单建胜

(航天化学动力研究院 47 所 西安 710025)

文 摘 介绍了纳米材料在固体发动机上的应用情况及前景,重点论述了纳米材料在固体发动机壳体结构材料、外防护材料、喷管烧蚀材料以及在固体推进剂中应用的最新技术进展和潜力。

关键词 纳米材料,固体推进剂火箭发动机,固体推进剂

Applications of Nanometer Materials to Solid Rocket Motors

Zhang Shuhui Shan Jiansheng

(The 47th Institute of Academy of Space Chemical Propulsion Technology Xi'an 710025)

Abstract Applications and its prospects of nanometer materials to solid rocket motors are introduced in this paper. Recent technology development and potential applications of nanometer materials on structural and outer protective materials for solid rocket motor cases, ablative materials for nozzles and solid propellant are discussed in detail.

Key words Nanometer material, Solid propellant rocket engine, Solid propellant

1 前言

纳米材料是 80 年代中期发展起来的一种新型多功能材料,近几年来,国际上对纳米材料在固体火箭发动机中的应用进行了大量研究,在许多方面取得了显著的进展,有些技术已进入实用阶段,对固体推进技术的进一步发展起到了推动作用。

2 纳米材料在金属及金属基结构材料方面的应用

2.1 铝合金

使合金高强度化的方法之一是非晶化,但在合金中添加纳米颗粒则可明显提高合金的机械性能和超塑成形性。铝基非晶相中如有直径 3 nm ~ 5 nm 的铝颗粒以 15% ~ 20% 的体积分散在其中,断裂强度 σ_f 就会比非晶单相材料提高约 1.4 倍,最高可达 1 560 MPa。这种异常的高强度化是由于纳米级粒径的铝颗粒不可能含有位错,具有完善的结晶构造;

纳米铝颗粒在 10 nm ~ 20 nm 厚度内产生的原子集团运动,能抑制非晶相的不均匀剪切滑移变形。

前苏联科学院金属超塑性研究所采用机械热处理方法,在纯金属、合金或金属间化合物中获得超微细组织,材料的强度和断裂韧性明显提高。例如,1420 铝锂合金 10 μm 晶粒尺寸的板材,其屈服强度为 330 MPa,延伸率为 5%,而 200 nm 晶粒尺寸的同种材料,其屈服强度为 550 MPa,延伸率也略有提高。具有纳米颗粒的铝锂合金超塑性也明显提高,可在较低的温度和较大的应变速率下实现超塑成形。

2.2 金属基复合材料(MMC)

战术固体导弹的发展,促进了以 SiC(碳芯)连续纤维缠绕的、等离子喷涂铝基体的火箭发动机壳体的研制,美国前几年已经点火试车成功,这种壳体

收稿日期:2000-05-08;修回日期:2000-09-12

张淑慧,1973 年出生,本科,主要从事固体发动机科技情报工作
宇航材料工艺 2001 年 第 1 期

具有钢的强度和刚度,却比铝合金壳体轻 11%。把超微细陶瓷粉末引入金属基体,例如向铝合金引入 SiC、Si₃N₄,可制造出质量轻、强度高、耐热性好的新型金属基复合材料。原位反应合成技术制备的复合材料中的增强体尺寸细小(< 100 nm),且均匀弥散分布于基体中,粉末系统的储能很高,有利于降低其成型致密化温度,高温下超细的增强体颗粒可有效地抑制基体相的再结晶与晶粒长大。迄今颗粒增强铝基原位复合材料所用增强体包括:碳化物(Al₃C₃、TiC、SiC、B₄C、TaC),氧化物(Al₂O₃、TiO₂),氮化物(AlN、Si₃N₄、TiN)以及硼化物(TiB₂)。

3 纳米材料在壳体外防护材料方面的应用

纳米材料用作涂层可提高工件的耐磨性、抗剥蚀性和抗氧化能力。目前正在研究把这种涂层用于未来的军用和商用燃气涡轮发动机。某些纳米材料(如 TiO₂、MgO、SiO₂ 等)透明性好并具有优异的紫外线屏蔽功能,涂层中若添加少量(一般不超过含量的 2%)纳米材料,会极大减弱紫外线的损伤作用,这是由于纳米材料比表面积大,在涂层干燥时能很快形成网络结构,提高了强度和降低了粗糙度,使之更加具有耐久性和透明性。

固体发动机外表面通常喷有一层防静电涂料以提高其可靠性。利用纳米粒子的电学性质,可用于静电屏蔽材料,日本松下公司应用纳米微粒 Fe₂O₃、TiO₂、Cr₂O₃、ZnO 等具有半导体特性的氧化物粒子已制成具有良好静电屏蔽涂料,并且可以调节颜色。

4 纳米材料在喷管材料中的应用

4.1 耐烧蚀隔热材料

碳/酚醛、高硅氧/酚醛类烧蚀隔热材料目前在固体发动机喷管上仍然广泛使用,主要用于扩张段、收敛段经受热流强度稍低的部件上。热防护材料中树脂基体的种类和含碳量决定了结碳层的数量和质量,进而影响其耐烧蚀性能,因此提高树脂基体的碳含量是改进其耐烧蚀性能的有效途径。提高树脂成碳率的途径,除了从酚醛树脂自身的分子结构研究以外,另一种有效的方法就是直接加入超细碳粉。超细碳粉的引入不但可以提高树脂的成碳率,减少碳化热收缩应力,而且由于超细碳粉具有很高的表面活性和其它特性,决定了它在树脂基体中不仅仅是填料,而且对材料的剪切强度、拉伸强度、弯曲强度和模量均有一定的影响。美国的隔热材料包括弹

头大面积隔热层和固体火箭发动机喷管,目前都已普遍应用了加碳粉的碳/酚醛材料。

纳米级碳粉对隔热层材料性能影响的研究表明,粒径越小的碳粉比表面积和表面活性越大,因而对材料的补强作用越强。但是粒径越小的碳粉在树脂溶液中越不易分散,因而其工艺性能较差。

碳粉中含有一定的碱金属盐后,有利于碳粉在树脂中分散均匀,但对烧蚀材料而言,碱金属的存在是有害的。Fiberite 公司曾用纯度不同的碳粉作对比试验,结果显示,适于隔热层材料用的碳粉必须是高含碳量、高纯度和易于分散;各种碳粉对隔热材料的力学性能影响不同,但主要对材料界面性能的影响较大;碳粉的加入对隔热层工艺有很大影响,研究新的成型工艺和分散工艺是引入碳粉成功与否的关键。

4.2 石墨及碳/碳复合材料

石墨及碳/碳复合材料是制造固体火箭发动机喷管理想的烧蚀隔热材料,但是碳/碳复合材料在使用中暴露出一个严重不足就是氧化侵蚀。在 500 以上碳材料可被空气中的氧氧化,生成 CO₂ 和 CO,使材料强度降低。

碳材料的自愈合抗氧化可通过弥散在基体中的非氧化物陶瓷颗粒氧化成膜来实现。通过对纳米陶瓷/碳复合材料自愈合抗氧化行为的研究表明,纳米 SiC 弥散陶瓷/碳复合材料在很宽的温度范围内具有自愈合抗氧化能力,因此结合多功能复合材料的研制,可采用含有纳米碳化物陶瓷组分的多相编织碳/碳,再浸渍低熔点金属(如银和铜等)作为发汗冷却的多基体复合喷管喉衬。

4.3 纳米陶瓷材料^[1]

新型陶瓷材料具有优异的高温强度、耐磨性、耐热性和耐蚀性,是固体发动机碳/碳喷管和燃烧室之间的热结构绝热连接件的理想材料,还可用于喷管出口锥有关部件。但陶瓷材料固有的脆性、烧结温度高等缺点,限制了其应用。把纳米粉末引入陶瓷基体中制成颗粒增强复合材料可极大地提高材料的强度、韧性和高温性能,使之成为很有前途的高温结构材料,有可能用于未来的热机和航天热防护。

与单组份陶瓷相比,纳米陶瓷复合材料的室温强度和韧性比单组份材料均有所提高。例如,在 Si₃N₄、Al₂O₃、MgO 陶瓷基体中加入 SiC 纳米粒子,

宇航材料工艺 2001 年 第 1 期

Si₃N₄/ SiC 的弯曲强度直至 1 400 °C 时仍然没有明显的下降, 1 500 °C 时还高达约 900 MPa。MgO / SiC 在 1 000 ~ 1 400 °C 范围内强度甚至比室温时还有所提高, 至 1 500 °C 附近仍达约 600 MPa。对于 Al₂O₃/ SiC 来说, 在 1 200 °C、50 MPa 的条件下, 其蠕变寿命达 1 120 h, 是单组份 Al₂O₃ 的 10 倍, 至断裂时蠕变应变仅 0.5 %, 只有 Al₂O₃ 的 1/8。

不同系统的纳米复合材料力学性能改善情况见表 1。

表 1 纳米复合陶瓷力学性质的改善

Tab.1 Improvement of mechanical properties for the ceramic/ ceramic nanocomposites

材料	$K_{IC}/MPa \cdot m^{1/2}$	σ_c/MPa	最高工作温度/°C
n - SiC/ Al ₂ O ₃	3.5 ~ 4.8	350 ~ 1 500	800 ~ 1 200
n - Si ₃ N ₄ / Al ₂ O ₃	3.5 ~ 4.7	350 ~ 850	800 ~ 1 300
n - SiC/ MgO	1.2 ~ 4.5	340 ~ 700	600 ~ 1 400
n - SiC/ n - Si ₃ N ₄	4.5 ~ 7.5	850 ~ 1 550	1 200 ~ 1 500

研究表明 SiC、Si₃N₄ 系列材料有可能成为理想的推进器材料, 而且 SiC - Si₃N₄ 复合材料性能优于 Si₃N₄ 基体, 掺杂纳米 SiC 作为第二相弥散于致密的 Si₃N₄ 基体中能使裂纹转向, 断裂能增加, 韧性提高, 另外在烧结过程中还起到阻止晶界移动和晶粒长大的作用, 从而得到较细晶粒尺寸材料。SiC 在 Si₃N₄ 基体中将降低系统中氧的浓度, 使材料的高温机械强度提高一倍以上。该系列材料除了能耐 1 650 °C 的高温外, 其密度只有高温合金的 30 % ~ 40 %, 且热膨胀系数很小。Carborundum 公司用 SiC 晶须增强 Si₃N₄ 制成了高性能燃气喷管。纤维与陶瓷复合成的隔热瓦可用在火箭及导弹燃烧室的隔热衬层、固体发动机的喷管喉部。

5 纳米材料在固体推进剂中的应用^[2,3]

将纳米金属材料添加到火箭固体燃料推进剂中, 可以显著改进推进剂燃烧性能。在固体推进剂和燃料中加入超细铝粉 (Alex, 180 nm), 可以非常有效地提高燃速。

含有 Alex 推进剂的燃速比含有常规铝粉推进剂的燃速高 5 ~ 20 倍。含有 40 % 或更多的常规铝粉的推进剂不能很好地燃烧, 但是含 42 % ~ 75 % (质

量分数) Alex 的推进剂燃速很高。另外含有 Alex 的 AP 基推进剂燃烧完全, 没有残留物, 相反含常规铝粉 AP 基的推进剂残留有大量凝聚相粒子和表面残留物。

在固液混合火箭中的固体燃料中添加 20 % (质量分数) Alex 粉末的 TPB 基的固体燃料, 其燃速提高 70 %, 而对同等含量的常规铝粉, 燃速提高率远远小于 70 %。添加 Alex 粉末的试样新的燃面燃烧比含有常规铝粉的推进剂要平稳得多。

对两种类型的含铝固体推进剂 (配方 A 和配方 B) 进行测试, 其中推进剂 A 含 18 % 的常规铝粒子 (平均粒径 30 μm), 推进剂 B 含 9 % 常规铝粒子和 9 % Alex (平均粒径 180 nm)。

在相同的测试条件下 (推进剂的初始温度值为 - 32 °C), 对推进剂 A 和 B 的燃速进行比较, 结果表明推进剂 B 的燃速 ($r_b = 3.270 P^{0.440} \text{ cm/s}$; P 为燃烧室压强) 明显高于推进剂 A ($r_b = 2.125 P^{0.332} \text{ cm/s}$)。这表明在推进剂配方中 Alex 部分取代常规的铝粉能在较宽的初温和压力范围内, 显著地提高推进剂的燃速。单位体积 Alex 氧化释放的总能量少于常规铝粉释放的能量, 且钝化氧化膜体积分数低, 但是在氧化过程中, Alex 热释放率高于常规的铝粉, 这导致含金属的推进剂具有较高的热通量。增加未燃推进剂热通量也是 Alex 推进剂燃速提高的原因。首先 Alex 粒子具有很大的表面积, 增强了它与气相物质的反应能力。其次由于 Alex 质量小, 点火延迟时间比常规铝粒子小几个数量级。另外由于 Alex 粒子表面积增大, Alex 粒子团燃速比常规的铝粒子高得多。这些因素使得接近推进剂燃面的 Alex 粒子燃烧质量消耗量大, 即使 Alex 粒子钝化氧化物体积分数高于常规的铝粉, 从 Alex 粒子反馈回未燃推进剂的热通量仍高于常规的铝粒子。这些是添加 Alex 粒子增大燃速的原因。

6 结束语

(1) 在纳米金属材料中普遍存在着细晶强化效应, 把超微细陶瓷粉末引入金属基体, 例如向铝合金引入 SiC、Si₃N₄, 可制造出质量轻、强度高、耐热性好的新型复合材料。

(2) 纳米材料用作涂层可提高工件的耐磨性、抗剥蚀性和抗氧化能力。在材料中添加少量的纳米材

(下转第 23 页)

由表 5 可知, F—12/HTA—P30 混杂复合材料的纵向拉伸强度表现出较强的负的混杂效应;而其纵向压缩强度表现出正的混杂效应,但其混杂效应的大小(指绝对值)比拉伸强度表现出的混杂效应要小。

4 结论

(1) F—12 与 HTA—P30 碳纤维混杂复合材料的纵向拉伸强度表现出明显的混杂负效应,而纵向压缩强度表现出混杂正效应,且拉伸强度的混杂效应较压缩强度的大。

(2) 对 F—12 与 HTA—P30 碳纤维混杂复合材料体系,当混杂比相同时,纵向拉伸强度随着 CF 层

分散程度的增大而增大,而纵向压缩强度变化无规律。

(3) F—12 与 HTA—P30 碳纤维混杂后,拉压破坏模式发生改变。

参考文献

1 Kretsis G. A review of the tensile, compressive, flexural and shear properties of hybrid fibre-reinforced plastics. *Composites*, 1987; 18(1), :13~23

2 曾金芳. F12/环氧树脂材料力学性能研究. *宇航材料工艺*, 1999; 29(2): 24~25

3 宋焕成, 张佐光. 混杂复合材料. 第一版. 北京航空航天大学出版社, 1989

(上接第 3 页)

料,会极大减弱紫外线的损伤作用。利用纳米粒子的电学性质,可用于静电屏蔽材料。

(3) 超细碳粉的引入不但可以提高树脂的成碳率,减少碳化热收缩应力,而且由于超细碳粉具有很高表面活性和其它特性,它对材料的剪切强度、拉伸强度、弯曲强度和模量均有一定的影响。

(4) 改善碳材料的高温抗氧化性能,可通过在基体中弥散非氧化物陶瓷颗粒,氧化成膜实现碳材料的自愈合抗氧化。

(5) 把纳米粉末引入陶瓷基体中制成颗粒增强复合材料可极大地提高材料的强度、韧性和高温性能,使之成为很有前途的高温结构材料。

(6) 将纳米金属粉添加到火箭固体燃料推进剂中,可以显著改进推进剂燃烧性能。美国、俄罗斯等在火箭固体推进剂中添加超细铝粉或镍粉,燃烧效

率得到较大提高,燃速得到显著增大,这方面的技术已进入实用阶段。

参考文献

1 Hirano T, Kusunose T, Niihara K. High temperature creep behavior of nano-sized SiC particulate dispersed Si₃N₄ nanocomposites. In: Proc. 4th Jap. Inter. SAMPE Symposium, 1995: 380

2 Mench M M, Yeh C L, K K Kuo. Propellant burning rate enhancement and thermal behavior of ultra-fine aluminum powders (Alex). In: Karlsruhe, Energetic Materials Production, Processing and Characterization, 29th International Annual Conference of ICT, 1998: 30—1~30—15

3 Ivanov G V, Tepper F. Activated aluminum as a stored energy source for propellants. In: Kuo K K et al. Challenges in Propellants and Combustion 100 Years after Nobel, Begell House, 1997: 636~645