

改善固体火箭发动机内绝热层抗冲刷性能研究进展

陈春娟 马国富

(湖北航天化学技术研究所,襄樊 441003)

文 摘 介绍了研究固体火箭发动机内绝热层抗冲刷性能的重要性,国内外改善绝热层抗烧蚀和抗冲刷性能的途径并提出今后的发展方向。

关键词 固体火箭发动机,内绝热层,抗冲刷性能

Study of Erosion Resistance Properties of Internal Insulation for Solid Rocket Motor

Chen Chunjuan Ma Guofu

(Hubei Institute of Aerospace Chemical Technology, Xiangfan 441003)

Abstract This paper presents the importance of the ablative and erosion resistance properties of internal insulation for solid rocket motor, and the way on improving these properties and its development tendency in China and abroad.

Key words Solid rocket motor, Internal insulation, Erosion resistance property

1 前言

随着火箭、导弹技术的发展,对保护发动机壳体的内绝热层提出了更高的要求。绝热层的作用体现在防止壳体达到危及其自身结构完整性的温度、抵抗推进剂燃气冲刷、抑制表面燃烧等方面。

在火箭推进剂燃料产生一系列高温、高压、高速冲刷气流的恶劣条件下,如何提高绝热层耐烧蚀和抗冲刷性能具有十分重要意义。内绝热层是置于发动机壳体内壁与推进剂药柱之间的一种隔热材料。当火箭发动机工作时,推进剂产生高温燃气对绝热层产生烧蚀与冲刷,这种烧蚀与冲刷对下列三种绝热层尤为严重。第一,冲压发动机燃烧室及补燃室用绝热层。首先,冲压发动机通常燃烧时间较长,在国内已进行 400 s 冲压发动机试车,目前正在开展 600 s 冲压发动机研究,燃烧时间越长对绝热层烧蚀与冲刷越严重。其次,冲压发动机用富燃料推进剂由于含有大量镁、铝、硼等金属粒子,据悉法国 ANS

反舰导弹所用推进剂含硼量达 40%,这些金属粒子燃烧形成的金属氧化物喷射到绝热层表面,会对绝热层产生较严重的冲刷,特别是在补燃室内,富燃料推进剂还要与煤油、高速空气流(空气流速通常为 140 m/s ~ 180 m/s)进行第二次混合燃烧,产生带有大量金属氧化物的快速冲刷气流及较高的燃温,对燃烧室绝热层产生严重机械侵蚀。再者,补燃室的富氧环境(空燃比为 8 ~ 14)亦会加剧绝热层的氧化。第二,高过载发动机用绝热层。导弹等在飞行过程中,在高速旋转及急转弯飞行时,有时产生很高的过载,这种过载高达几十甚至几百个重力加速度,过载对绝热层带来的烧蚀与冲刷有时比非过载高出一个数量级。第三,高能量推进剂用绝热层。目前采用高能量 NEPE 和以 CL-20 为氧化剂的一些推进剂燃烧温度极高,其燃烧温度高达 4 000 °C 以上,高燃温加剧绝热层热分解。绝热层具有更高的抗烧蚀与抗冲刷能力是火箭发动机在恶劣条件下正常工

收稿日期:2003-06-05;修回日期:2003-08-07

陈春娟,1978 年出生,硕士研究生,主要从事固体火箭发动机绝热层的研究工作

宇航材料工艺 2004 年 第 1 期

— 7 —

作的重要条件之一。因而有必要开展绝热层抗冲刷性能研究工作。本文主要介绍了国内外改善绝热层抗冲刷性能研究的进展情况及未来发展方向并提出建议。

2 改善方法及途径

绝热层中的基体材料、耐烧蚀填料、阻燃剂及配合剂对绝热层抗烧蚀与抗冲刷性能影响很大,研究绝热层抗冲刷与抗烧蚀性能主要是从绝热层的这几个组分上展开并进行一些综合调节。

2.1 基体材料

2.1.1 通用弹性体系

作为基体材料的弹性体主要是指各种橡胶材料,如丁腈、丁钠等。当前应用最广、性能最好的是 EPDM($\rho = 0.87 \text{ g/cm}^3$),其密度是通用橡胶中最低的,而且比热容大、气密性好、耐老化性和低温性能优良、烧蚀率低、强度和延伸率也较好。采用 EPDM 绝热层的先进固体发动机较多,如美国 MX 导弹、“三叉戟-2”导弹、日本 M-5 火箭等。我国 EPDM 绝热层已进入实用阶段 J-90-1 等配方已成功进行壳体水压试验和发动机点火试验^[1]。湖北航天化学技术研究所研制出的丁腈/石棉绝热层、EPDM/石棉绝热层、EPDM/芳纶绝热层,已满足多种型号发动机要求。

硅橡胶是各类橡胶中耐热性能最好的,所以聚甲基硅氧烷和聚甲基苯基硅氧烷常用于绝热层的基体材料,国外许多冲压发动机内绝热层用的就是有机硅弹性体。

2.1.2 弹性体改性

1986 年美国海军联合研究所 Baldwin 研制一种高乙烯组分的硅橡胶隔热涂料,用于喷气推进系统的燃烧室,该涂料含有高乙烯基含量硅氧烷, SiO_2 、 SiC 和碳纤维等填料,固化系统为甲基含氢硅氧烷及 H_2PtCl_6 。样品火焰烧穿时间为 192 s,而一般的室温硫化硅橡胶烧穿时间仅为 130 s。硅橡胶中乙烯基组分含量增加以后,自由乙烯基团彼此进行交联的密度提高,因而其碳化率提高,并且在热分解以前就形成了坚硬的热固性物质,而普通硅橡胶在热分解和碳化层形成之前因发生相转变而成为液态和气态物质,降低了材料的抗冲刷性能^[2]。

孙维钧采用特殊合成工艺和正确的配方设计合成为具有支化结构的有机硅树脂,同时用 Cr_2O_3 和

白云母作为树脂填料改善材料耐热性,相应改善了材料烧蚀性能^[3]。

2.1.3 刚性体系

固体火箭发动机高超音速热防护等苛刻的烧蚀环境,材料只有具备高的成碳率和高碳化层强度,才能耐高温和高速气流的冲刷。酚醛树脂具有高含碳量、高芳基化、高分子量、高交联密度、高碳化率、低分解气压和低收缩率等特性,工艺性能好、价格低廉;因此它作为发动机内绝热层的新型热防护材料而获得广泛应用^[4]。

美国研制的聚芳基乙炔树脂(PAA)是一种仅含碳和氢元素的高度交联的芳族苯亚基化合物,其理论成碳率高达 90%,热解温度明显高于酚醛。美国宇航公司用等离子烧蚀试验对比 T-300/PAA、T-300/酚醛,证明 T-300/PAA 烧蚀率明显降低,并且烧蚀均匀、无孔穴、分散性小^[5]。

2.1.4 刚性体改性

通用树脂成碳率低,成碳结构差,抗烧蚀性能不理想,为进一步提高耐烧蚀性能,通常要对酚醛树脂进行改性,改性的方法可分为结构改性、重金属元素改性和硼化物改性、填料改性及粘接剂改性等。陕西非金属材料工艺研究所对酚醛树脂进行了结构改性,使烧蚀后碳化层分层现象减少。提高了碳化层的坚固性和完整性,从而提高了材料抗冲刷能力^[6]。魏化震等人通过改变酚醛中甲醛/苯酚(F/P)配比以改变分子结构,并结合催化剂的筛选和工艺条件的优化制备出高交联密度的 S-157 树脂及高官能度有机硅改性的 S-158 树脂,将这两种改性后的酚醛树脂用于具有强烈冲刷性能的高铝粉含量的复合推进剂的发动机中进行地面点火试验、地面发射和飞行试验。结果表明该材料抗烧蚀、抗冲刷,烧蚀后表面形貌均匀一致^[7]。美国一专利将 B 阶热固性酚醛树脂与粉碎得很细的软木颗粒混在一起形成块状物,在 149℃ 下固化,烧蚀速率比常用材料减少 20%^[8]。重金属改性的钼酚醛树脂与钨酚醛树脂在耐烧蚀性能与抗冲刷能力都较通用树脂有很大提高。此外,通过粘接剂改性可以克服绝热层质硬且脆的缺点,最常用的方法是将丁腈橡胶加入酚醛树脂中。

2.1.5 其它

西安近代化学研究所用同步法合成了聚二甲基
宇航材料工艺 2004 年 第 1 期

硅氧烷/聚氨酯互穿聚合物网络(PDMS/PU IPN),应用此项技术,加大了分子结构中聚合物网络密度,增加了碳化层,提高了材料耐烧蚀性能,氧乙炔线烧蚀率达到了 $0.0726 \text{ mm/s}^{[9]}$ 。

文献[10]报道了一种既可单独使用又可与其他绝热材料复合使用的弹性体绝热层,这种隔热材料对推进剂燃气有极高的耐侵蚀性能和耐高温性能。弹性体丁腈橡胶 100 份, A 阶酚醛树脂 120 份, 硼酸锌 60 份, 氧化锌 5 份, TMID 3 份, 硬脂酸 2 份; 加入某些纤维填料, 其最大量不要超过 40 份, 否则会使材料变硬, 加工困难。

山东大学新材料研究所从固化工艺角度出发, 对加入适当的填料、催化剂、固化剂的有机硅材料选择合适的固化工艺制得了有弹性、耐烧蚀的绝热材料^[11]。

2.2 耐烧蚀填料

2.2.1 耐烧蚀纤维种类

美国通用轮胎橡胶公司用石棉纤维和石棉粉末取代以往单一石棉纤维填充各种硫化胶如丁基、丁腈、硅橡胶制成的绝热层有很好的抗冲刷性能, 并因此而获得专利^[12]。

Jacques Ratte, Jean Bigras 二人研制出一种组成简单、制备工艺简便、型号为 1889 的绝热层, 经内径 100 mm、长 1 m 的发动机点火试验后, 在 3 300 ~ 3 600 下表现出良好的抗冲刷性能。粘合剂为 CTBP, 填充 52.5% 的石棉纤维和 17.5% 的石棉绒及其他成分^[13]。

Herclues 公司用芳纶浆粕取代传统石棉纤维, 一方面降低了绝热层的烧蚀率, 另一方面减少发动机工作时产生的烟雾。配方中纤维用量在 20 份 ~ 50 份之间。经装药量为 18 kg 的全尺寸发动机试验, 烧蚀率很小, 有的出现负值^[14]。

Thikol 公司研制出 PBI 纤维和 SiO_2 粉末填料填充硫化胶绝热层配方。实验结果表明, PBI 耐烧蚀效果优于石棉和芳纶。这是 PBI 纤维首次用于火箭发动机绝热层配方中^[15]。

M. J. Parry 针对高温燃气可能将壳体烧穿的情况进行了绝热层配方研究。该配方是在弹性体中加入高温时吸热量大的氧化的 PAN 基碳纤维取代传统陶瓷基填料, 同时加入一些分散性比较好的 SiO_2 粉末, 通过在 ASTM IE285 氧乙炔火焰上烧蚀测试, 宇航材料工艺 2004 年 第 1 期

烧穿时间明显延长^[16]。

另外, 将 PBO 纤维用于火箭发动机绝热层配方中, 据称耐烧蚀效果优于前述的 PBI 纤维。

2.2.2 耐烧蚀纤维织物结构

为克服连续纤维及短切纤维增强的复合材料横向性能差、层间剪切强度低和不耐冲击等弱点, 目前增强织物已经向二维和三维结构方向发展, 难熔纤维形成的 2D 或 3D 增强织物因在基体材料中发生径向或轴向取向从而增强绝热层的抗烧蚀性能。对冲压发动机而言, 无组织增强配方只能满足短时间燃烧室壳体结构热防护要求。而对于巡航时间长、运行轨迹复杂的发动机只有采用 2D 或 3D 增强的织物方可抵抗氧化性气氛和金属粒子对绝热层长时间的冲刷和烧蚀, 2D 增强型绝热层烧蚀时间约为 400 s ~ 600 s, 而用 3D 增强的绝热层烧蚀时间约为 600 s。可见, 有组织增强的织物可有效限制侵蚀燃烧。此外, 为达到绝热层各种性能要求, 俄罗斯等国家提出由烧蚀层(难熔层)、力学增强层和弹性体层等组成的多层结构绝热层方案。航天化学技术研究所也在开展多层结构绝热层的研究工作。

2.2.3 耐烧蚀纤维处理

提高耐烧蚀纤维在基体材料中的含量能够改善绝热层的抗冲刷性能, 但纤维含量增加导致绝热层延伸率降低, 工艺性能变差。通过对纤维进行预处理提高绝热层中纤维的分数, 最终降低绝热层的烧蚀率。用相容剂 HMA 处理过的芳纶纤维较未处理过的纤维, 在 EPDM 中填充分数有所增加, 从而使得绝热层耐烧蚀性能提高^[17]。

2.2.4 其他填料

陕西非金属材料工艺研究所将纳米级碳粉与酚醛树脂混合, 用布带浸胶法与碳布制成层压板, 用氧乙炔及等离子进行测试, 线烧蚀率下降, 而且没有发生分层问题^[18]。

2.3 阻燃剂

阻燃剂在绝热层中所起的作用也不可忽视, 针对绝热层的不同烧蚀机理, 选择合适的阻燃剂同样可以提高绝热层的抗冲刷性能。筛选合适的阻燃剂可以降低绝热层的着火能力, 进而达到提高材料的耐烧蚀性能的目的。在绝热层中加入 AT 液体阻燃剂后, 绝热层结碳能力和碳层的牢固性均增强, 其阻燃效果好于常用的卤化物/三氧化二锑体系以及氢

氧化铝体系^[19]。

美国空军司令部对此也开展了相应的研究工作,研究发现 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 添加到 EPDM/芳纶绝热层中后,对降低绝热层的线烧蚀率有异常显著的效果。这是常用的卤化物/三氧化二锑所无法比拟的^[20]。

2.4 配合剂

美国海军部 Gordon Sutherland 等人改变固化剂种类提高了绝热层烧蚀性能。通常情况下,丁苯橡胶、EPDM 所用固化剂为硫或过氧化物,经固化的橡胶在一定程度上改善了材料耐烧蚀性能,但还没有达到所希望的效果。他们采用溴甲基烷基酚醛树脂固化 EPDM 绝热层,经实验测试,烧蚀性能良好。其组成为 EPDM 100 份,石棉 30 份,碳黑 1 份,溴甲基烷基酚醛树脂[含溴 6% (质量分数)] 15 份,氧化锌 5 份。在 177 °C、1.36 MPa ~ 3.36 MPa 条件下固化 1 h 即可成型^[21]。

J. G. Sommer 等人在绝热层配方中加入发泡剂,结果大幅度提高了材料的耐烧蚀性能。该聚硫体系绝热层在室温下即可固化,非常适合做发动机燃烧室绝热层。暴露 90 s 时的氧乙炔烧蚀率仅为 0.02 mm/s,温度升高促使绝热层产生泡沫,阻止了热量向内部传递^[22]。

硫化剂用量对绝热层的线烧蚀率亦有影响,改变硫化剂用量有助于提高绝热层的烧蚀性能。

2.5 材料热导率

绝热层抗冲刷性能除要求其在烧蚀过程中形成坚固致密的碳化层外,还要求绝热效果要好以保证发动机在长时间运行过程中不因背壁温升过高而将壳体烧穿。基体材料或填料热导率高低直接影响绝热层的绝热效应优劣。在甲基苯基硅树脂中加入热导率低的无基填料三氧化二铬、滑石粉、氧化铁等在三辊机中混炼成粘稠的悬浮液涂料,其 0.5 mm 厚涂层可抗 1600 °C 的氧乙炔火焰烧蚀 30 s,且背面温度仍低于 200 °C^[23]。对于耐火纤维布如碳布、高硅氧布等在平行布层经向上的热导率高于垂直于布层经向上的热导率,因此在绝热层的成型工艺上要考虑布层方向和热导率的关系。

3 研究方向及建议

综上所述,国内外在改善绝热层耐烧蚀抗冲刷性能上做了大量的工作。作者经分析认为,改善绝

热层的抗烧蚀及抗冲刷性能应从以下几方面进一步开展工作。

弹性体系中的硅橡胶具有良好的耐高温性能,但由于其粘结性能很差,故在国内尚未见到将硅橡胶用于固体发动机绝热层的报道,如果其粘结问题得以解决,那么用硅橡胶作绝热层的基体材料可改善绝热层的烧蚀性能。

刚性体系中酚醛树脂作为烧蚀材料,其优点是成碳率高,并且价格低廉。鉴于各类改性酚醛树脂具有良好的烧蚀性能,但工艺还不很成熟。因此下一步工作主要是探讨其使用工艺问题。

除此之外,因粒子尺寸达到纳米级时,其性能会发生根本性改变,故对于粉剂耐烧蚀填料可以向纳米材料方向发展。如纳米碳化硅,纳米氧化钛等。

对于从事材料开发人员而言,主要是不断开发新的耐烧蚀材料,找到合适的工艺将之工业化生产,为配方研究打基础。

对于从事配方设计的人员,主要是绝热层配方优化研究,从前面改进方法进展中我们不难看出,寻找成碳率高、热导率低、选择耐烧蚀性好的纤维填料,或对纤维进行处理,筛选阻燃效果好的阻燃剂、降低烧蚀率的硫化剂、发泡剂都有利于提高绝热层的抗冲刷性能,纳米粉剂的使用亦是提高绝热层抗冲刷性能的一个可行途径。

为满足发动机对绝热层综合性能的要求,发展复合型结构绝热层是未来发展趋势。

4 结束语

随航天技术的发展,发动机高热环境对内绝热层耐烧蚀与抗冲刷性能要求越来越高,对这方面的研究工作一直是人们极为关注的热点,绝热层这一关键性问题的解决,一方面为高能推进剂的广泛应用开辟广阔的空间,另一方面可以提高发动机的质量比从而提高发动机比冲,同时还可以延长发动机的运行时间。

参考文献

- 1 林德春,张德雄,陈继荣. 固体火箭发动机材料现状和前景展望. 宇航材料工艺,1999;29(4):1~5
- 2 Baldwin J C, Meyers G W, Rhein R A. Ablative insulation materials of high vinyl content. USP 4 581 391, 1986-04-08:6
- 3 孙维钧. 固体火箭发动机用高性能有机硅烧蚀材料研究. 兵工学报,1989;(3):39~43

- 4 华幼卿,权旭辉,李彦荣等. 钨酚醛树脂的固化反应与热稳定性研究. 北京化工大学学报,1996;23(3):39~42
- 5 航空航天材料咨询研究组. 航空航天材料咨询报告. 北京:国防工业出版社,1999:111
- 6 胡良全. 结构改性酚醛树脂基体材料性能研究. 固体火箭技术,1997;20(1):57~61
- 7 魏化震,高永忠,李乃春等. 抗烧蚀复合材料用新型烧蚀树脂的研究. 工程塑料应用,2000;28(5):4~7
- 8 US 3 663 496,1972
- 9 杨永忠,鲍冠苓. 聚二甲基硅氧烷/聚氨酯互穿网络耐烧蚀材料的研究. 推进技术,1999;20(1):92~94
- 10 Metcalf G S,White W E. Elastomerized phenolic resin ablative insulation for rocket motors. WO 01/20 966,2001-03-29:39
- 11 颜梅,江金强,施伟. 有机硅耐烧蚀材料与研究进展. 有机硅材料,2000;15(2):24~27
- 12 Hartz W A,Cuyahoga F,Meyer D A. Elastomeric composition for use as rocket insulation. USP 3 347 047,1967-10-17:6
- 13 Jacques R,Jean B. Molding process for bonding insula in rachet motor casing. USP 3 872 205,1975-03-18:11
- 14 Herring L G. Elastomeric insulating materials for rocket motors. USP 4 878 431,1989-11-07:11
- 15 Junior K E,Byrd J D,Hightower J O. Polybenzimidazole polymer an powder filler reinforced elastmeric composite for use as a rocket motor insulation. USP 4 600 732,1986-07-15:7
- 16 Parry M J. Thermal insulant materials. GB 2 295 396,1996-05-29:12
- 17 王炜,马国富. 相容剂对 EPDM/Kevlar 浆粕复合材料性能的影响. 橡胶工业,2003;50(10):585~588
- 18 胡良全,程建国,滕慧萍. 纳米炭粉对炭/酚醛材料性能影响. 固体火箭术,2000;23(3):58~63
- 19 马国富,于恒山. 燃气发生器绝热层研制. 推进技术,1998;19(5):80~84
- 20 Folsom M G,Rescue L L,Plymouth B C. Durable motor insulation. USP 5 821 284,1998-10-13:8
- 21 Sutherland G,Wilmington D. EPDM rubber insulating composition. USP 3 637 576,1972-01-25:2
- 22 Sommer J G. Trowelable rubber rocket insulation for use at 2 800 . Rubber Chemistry and Technology,1984;57(4):843~854
- 23 化工百科全书编辑部. 化工百科全书第 8 卷. 北京:化学工业出版社,1994:975

(编辑 马晓艳)

叶片定向凝固工艺

氧化铝壳型是国内目前唯一用于生产无余量定向凝固叶片和单晶叶片的熔模铸造工艺,具有型壳高温强度高、抗热震性好、工艺简单、定向凝固叶片尺寸精确及表面粗糙度低等优点。

氧化铝壳型通过在刚玉涂料中加入 Al - Si、Ca 或 Al - Si、Mg 矿化剂的方法,使型壳高温强度较刚玉型壳提高约 20 倍;制壳采用硅溶胶涂料工艺,涂 6~7 层,不需增添任何特殊设备。矿化剂来源丰富,价格便宜。性能指标:(1)型壳 1 500 高温弯曲强度 3 MPa;(2)型壳 1 600 高温自重变形度 3 mm;(3)型壳 1 200 空冷无裂纹;(4)型壳工作温度为 1 500 ~ 1 600 ;(5)型壳壁厚 6 mm~7 mm;(6)定向凝固和单晶叶片型面公差 ± 0.13 mm;(7)表面粗糙度 $R_a = 1.6 \mu\text{m} \sim 0.8 \mu\text{m}$;(8)可用于 DZ22、DZ4、DD3 等定向凝固合金和单晶合金,生产无余量空心 and 实心叶片。

本成果具有首创性,用本工艺生产的定向凝固叶片精度高、粗糙度低、合格率高、工艺简单,居国内先进水平。曾获科技进步奖,具有较高的推广应用价值。适用于批量生产定向凝固无余量叶片和单晶无余量叶片。在航空发动机上应用可提高涡轮工作温度、延长使用寿命。氧化铝壳型可使生产定向凝固无余量叶片壳型成本大大降低,相当于普通熔模铸造壳型成本,并大大提高无余量叶片的合格率,达到 70%~90%。

(北京航空材料研究院,北京 81 信箱,100095)

·李连清·