

日本火箭发动机喷管用 C/C 复合材料

李崇俊 崔红 李瑞珍

(西安航天复合材料研究所,西安 710025)

文 摘 介绍了 C/C 复合材料在日本固体火箭发动机喷管的应用情况,主要包括卫星远地点助推发动机用螺旋形状碳布铺层的 2D-C/C 扩张段、固体助推器及固体运载用 3D-C/C 喉衬。2D-C/C 扩张段采用黏胶碳纤维成型, M-V 固体运载一级发动机 C/C 喉衬采用碳纤维三向正交圆筒编织结构,热等静压-石墨化致密,外径 $\Phi 1100$ mm,密度达 1.95 g/cm^3 。C/C 复合材料在固体及液体火箭发动机喷管延伸出口锥的应用是未来的发展方向。

关键词 C/C 复合材料,扩张段,喷管,火箭发动机

Application of C/C Composites in Rocket Engine Nozzles in Japan

Li Chongjun Cui Hong Li Ruizhen

(Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025)

Abstract The application state of C/C composites in solid rocket motor nozzle in Japan. The components include a rosetta carbon fabric laminated 2D-C/C exit cone for satellite apogee boost motor, and 3D-C/C throat inserts for solid rocket booster and launch vehicle. The rayon based carbon fiber is adopted to make the 2D-C/C exit cone. The 3D-C/C throat insert, used as the 1st stage of M-V solid rocket launch vehicle, has a dimension of $\Phi 1100$ mm in outer diameter and a density of 1.95 g/cm^3 . The 3D preform is orthogonally weaved in a cylinder structure, and then densified by a repeating heat isostatic pressure-graphitization cycles. Applications of C/C composites in both solid and liquid rocket motor nozzle extendable exit cones are future development trend in this area.

Key words C/C Composites, Exit Cone, Nozzle, Rocket engine

0 引言

C/C 复合材料是与碳纤维的工业化同步开发研究的^[1]。1974 年 C/C 复合材料首先在协和号超声速飞机上搭载用作刹车材料,当前全世界 C/C 复合材料消耗量的 80% 用于飞机刹车盘^[1]。在飞行器方面,抗氧化 C/C 复合材料最早用于美国航天飞机的鼻锥、机翼前缘等耐烧蚀部位。近年来 C/C 复合材料在工业领域,如热压模具、半导体的夹具、工业炉的托盘等方面,用量呈逐年扩大的趋势。

在日本的固体火箭发动机(SRM)用 C/C 复合材料方面,主要是卫星远地点助推发动机喷管 2D-C/C 扩张段以及固体助推器(SRB)和固体运载火箭喷管用高密度 C/C 喉衬材料。2D-C/C 扩张段及外径达 $\Phi 1100$ mm 的高密度 C/C 喉衬是由石川岛播磨重工

(IHI)研制的^[1-5]。本文叙述日本 C/C 复合材料在 ABM 喷管扩张段、大型 3D-C/C 喉衬等航天领域的研制及应用状况。

1 C/C 复合材料的使用背景

C/C 复合材料在 2000°C 以上的高温非氧化气氛下具有轻质、高强度的特征,因此使用于火箭发动机喷管,如图 1 所示的日本 H-1 运载火箭发射卫星的 ABM 喷管以及第三级火箭发动机喷管^[1,6-7]。图 1 中 ABM 发动机采用钛合金发动机壳体、C/C 扩张段,发动机质量比高达 0.95,用于 550 kg 的地球静止同步轨道卫星的太空变轨。

SRM 部件为了抵制住高温、高压燃气的冲刷,采用了具有烧蚀特性的材料。在材料热导率低的情况下,为了防止一定时间内材料表面的气化潜热引起喷

收稿日期:2012-08-28

作者简介:李崇俊,1969 年出生,博士,研究员,主要从事 C/C 复合材料的研制及应用、高性能聚丙烯腈基碳纤维的工程化和产业化开发。E-mail:chongjunli@sohu.com

管部件的温度升高,高硅氧纤维/酚醛、碳纤维/酚醛耐热复合材料用于喷管烧蚀部位,它们烧蚀后退速率较低,具有延迟喷管部件温度升高的功能。在这种场合下喷管最初设计的壁厚,必须同时满足烧蚀层厚度(已消失)。由于温度升高而导致的强度下降层厚度、结构层厚度三个方面的要求^[1,7]。



图1 日本卫星用远地点助推发动机 ABM^[1]
Fig.1 Satellite apogee boost motor in Japan^[1]

黏胶丝基碳布/酚醛耐热材料具有低热导率和可预测炭化层厚度的特点,在 SRM 喷管和再入式热防护方面具有显著优势^[7]。欧洲 Ariane V 运载火箭的所有喷管烧蚀耐热材料均使用北美人造纤维公司(NARC)的黏胶丝基碳纤维复合材料,俄罗斯的 SRM 喷管也大量使用黏胶丝基碳纤维/酚醛复合材料^[7-8]。

石墨材料在高温燃气流下烧蚀量小,可用作喷管

喉衬材料。但是采用石墨加工大型薄壁构件(扩张段)困难;同时由于其具有较大的脆性,更不能在振动、冲击载荷条件下工作。C/C 复合材料可以解决以上石墨材料在 SRM 应用时遇到的问题,和石墨材料相比,强度提高数倍,对于薄壁及钟形构件的成型、加工比较容易,表面的缺陷大致在碳纤维织物的纱线间隙以下。C/C 复合材料在高温燃气流下烧蚀量很小,并且伴随着温度的升高强度上升,因此作为结构部件设计要求的必要厚度减小,在最小厚度的要求下可以加工成薄壁型。

在图 1 所示卫星 ABM 喷管扩张段部件上采用 CFRP(碳纤维增强树脂基复合材料)耐热材料会伴随着一定量的烧蚀,若要抵抗 3 000℃ 以上高温,CFRP 厚度必须在 10 mm 以上。而用耐热性优异的 C/C 复合材料,扩张段部件厚度仅在 3~4 mm 就可满足烧蚀要求,这可实现推力精度的大幅度提高^[1]。

2 C/C 扩张段制备工艺过程及性能

碳纤维采用密度较低的 1.40 g/cm³ 左右的黏胶丝(Rayon)基碳纤维,碳布浸渍酚醛树脂形成预浸料,经螺旋形状(Rosetta)碳布铺层成型并固化,得到 CFRP。通过炭化、石墨化处理,采用沥青浸渍-炭化工艺致密。最终 C/C 产品为保持一定的气密性,通过 CVD 法沉积一薄层碳,2D-C/C 扩张段具体制造工艺流程如图 2 所示^[1]。表 1 列出了其材料性能^[1]。

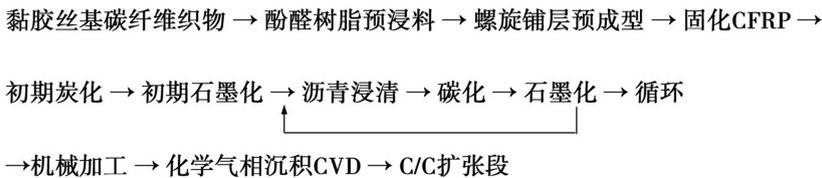


图 2 日本远地点助推发动机喷管 C/C 扩张段制造工艺流程^[1]

Fig.2 Fabrication process of C/C exit cone in Japanese ABM nozzle^[1]

对于图 2 说明以下两点:

(1) 增强材料碳纤维选择依据,采用黏胶丝基碳纤维,它具有比聚丙烯腈(PAN)基碳纤维低的密度。更重要的是美国曾采用 PAN 基碳纤维织物制作了 SRM 喷管 C/C 扩张段,但在发动机试验中发生了喷管扩张段破损事故,受此影响决定选用黏胶丝基碳纤维^[1];

维^[1];

(2) C/C 扩张段成型工艺上的考虑,一是在 CFRP 固化成型后,在初期炭化、石墨化过程中,要防止层间分层及变形技术,二是为了降低 C/C 扩张段的透气性,最终产品采用了表面 CVD 工艺涂层处理,这并不显著增加 C/C 扩张段的质量。

表 1 日本 2D-C/C 扩张段复合材料的性能^[1]

Tab.1 Properties of two-dimensional C/C exit cone in Japan^[1]

体积密度 /g·cm ⁻³	表观密度 /g·cm ⁻³	表观气孔率 /%	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	拉伸断裂 延伸率/%	压缩强度 /MPa	压缩模量 /GPa	层剪强度 /MPa
1.53~1.60	1.72~1.75	9.7~11.2	39.2~68.6	14.7~18.6	0.46~0.50	34.3~49.0	13.0~17.6	8.0~11.5

H-1 火箭发射卫星时,ABM 喷管扩张段采用了前述的 C/C 复合材料,然而在后续的 H-2 火箭发射时并未采用 C/C 复合材料作为喷管扩张段。所以对

于 SRM 喷管 C/C 扩张段部件,日本自 ABM 以来再无实际应用的实例^[1]。

从提高 SRM 性能的观点出发,由于 C/C 材料轻量化材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 2 期

质且在超高温下高强度的特征,是火箭发动机喷管唯一的材料选择。C/C 材料已在欧美的液体火箭喷管延伸出口锥方面得到实际应用。法国 SEP 公司开发的 Novoltex 针刺 C/C 材料三级延伸锥应用于美国 Delta III/IV 运载火箭上面级 RL10B-2 发动机,C/C 材料出口锥出口直径是 2 136 mm,膨胀比达 285;而改进型 Naxeco 针刺 C/C 材料用于 Ariane V 上面级 Vinci 发动机,包括 C/C 固定锥及两级 C/C 材料延伸锥,出口直径达 2 150 mm^[7,9]。

对于大型薄壁 C/C 材料出口锥部件,制造过程中的防止变形及裂纹、密度从小端到大端梯度过渡、内外型面的精确机加是非常关键的工序。采用石墨模具防止变形、CVD 致密化过程中通过工装改变气体碳源的浓度或压力是行之有效的办法。

C/C 复合材料在固体、液体两种火箭发动机喷管出口锥上的应用是未来的发展方向。

3 大型 3D-C/C 喉衬制备

目前日本已确立了密度达 1.95 g/cm³ 水平的大型高密度 3D-C/C 材料的稳定制造技术^[2,5,10]。日本的 H 系列运载火箭是液体火箭,但捆绑使用固体助推器 SRB。H-2 火箭采用两个由美国公司制造的 $\Phi 1.8 \text{ m} \times 23 \text{ m}$ 的 SRB,发动机壳体是金属材料,喷管喉衬是石墨材料。在 H-2 火箭以后,从提高可靠性的观点出发,H-2A 火箭在第一次发射时 SRB-A 的喉衬就更换为 3D-C/C 材料^[1-2]。H-2A 火箭固体助推器 $\Phi 2.5 \text{ m} \times 15 \text{ m}$,T1000GB 碳纤维复合材料壳体,3D-C/C 喉衬外径约 600 mm,推进剂质量 64.9 t,高压型燃烧时间 98 s^[6]。

日本 M-V 三级固体运载火箭从第五次发射开始,一级及三级喷管喉衬材料由石墨变更为 3D-C/C 材料,二级发动机喷管采用 3D-C/C 材料整体喉衬入口 (ITE)^[1,6]。报道 M-V 一级发动机 C/C 喉衬预制体采用 r (径向)、 c (环向)、 z 三向软纱编织^[5],外径达 1 100 mm,喉径约 600 mm,高约 350 mm^[1,2,5]。3D-C/C 材料喉衬具有平行排列的环向纱和垂直排列的 z 向纱,可推断此预制体结构是圆筒型 3D 正交编织,如图 3 所示 C/C 喉衬实物。

IHI 公司在 2003 年以前的 $\Phi 1 100 \text{ mm}$ C/C 喉衬开发初期,由于不具备大型热等静压设备,采用常规的常压沥青浸渍-炭化致密化工艺,经过 10 个周期后 3D-C/C 的密度仅 1.65 g/cm³,不能满足要求。后采用改性的高分子量沥青,提高沥青常压炭化残碳率至 80% 以上,经约十个周期常压浸渍-炭化后 3D-C/C 的密度在 1.85 g/cm³ 以上^[2]。2007 年报道 M-V 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 2 期

一级发动机 3D-C/C 喉衬采用热等静压 (HIP)-石墨化循环致密,高压炭化压力小于 98 MPa,经 10 个周期 C/C 喉衬密度可达到为 2.0 g/cm³、孔隙率小于 5% 的水平,其致密化过程密度变化示于图 4(a)^[5]。

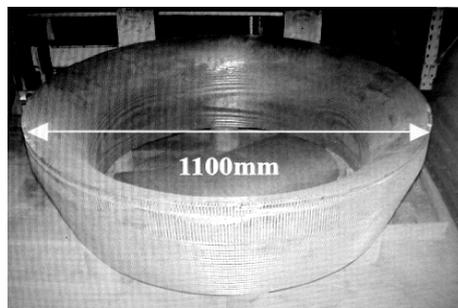
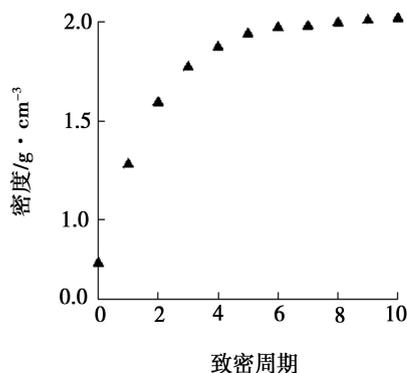


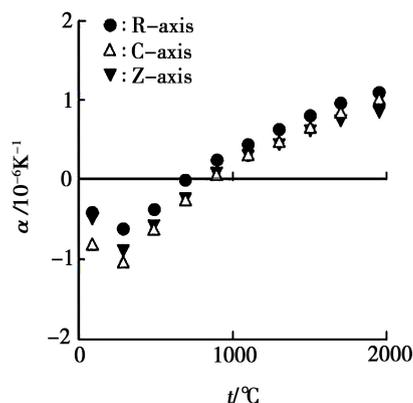
图 3 M-V 一级发动机喷管大型 3D-C/C 喉衬实物^[1,5]

Fig. 3 First stage engine C/C throat insert in Japanese M-V launch vehicle^[1,5]

M-V 一级发动机 3D-C/C 喉衬材料的另一特点是在 r 、 c 、 z 三个方向的 CTE 非常接近,如图 4(b) 所示,即 3D-C/C 材料表现出无实质性的各向异性;表 2 列出了此 3D-C/C 喉衬的部分性能^[5]。



(a) 大型 3D-C/C 热等静压致密化周期



(b) 3D-C/C 三个方向 CTE 与温度的关系

图 4 M-V 一级发动机喷管 3D-C/C 喉衬致密化周期及 CTE^[5]

Fig. 4 Densification cycles and CTE in 3D-C/C throat insert in first stage engine of M-V launch vehicle^[5]

在 IHI 公司其他文献报道中研制两种 3D-C/C 材料试验件,一种是 PAN 基碳纤维软纱编织预制体,三个方向的纤维体积分数(V_f)为 16%;另一种是沥

青碳纤维碳棒三向正交编织,三个方向的 V_f 都是 12%。同时采用煤焦油沥青通过 HIP 致密化,高压炭化压力大于 50 MPa,其工艺过程及性能见表 2^[10]。

表 2 日本 3D-C/C 材料工艺过程及性能汇总

Tab. 2 Properties of 3D-C/C composites in Japan IHI corporation

类别	碳纤维	预制体结构	纤维 /vol%	高压炭化压力/MPa	石墨化温度/°C	密度 /g·cm ⁻³	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	剪切模量 /GPa	剪切强度 /MPa	泊松比	CTE /10 ⁻⁶ K ⁻¹
M-V 一级 3D-C/C 喉衬 ^[5]	-	圆筒型三向	-	≤98	-	1.95	-	60	-	-	-	-0.7(RT) 2.0(2000°C)
3D-C/C 试验件 ^[11-12]	东丽 T-300	软纱三向	48 (三向各 16)	-	2500	1.93	-	-	-	-	-	-
3D-C/C 试验件 ^[10]	PAN 基 CF	软纱三向正交	48 (三向各 16)	≥50	-	1.94	225	85	1.5	17.1	0.05	-
3D-C/C 试验件 ^[10]	沥青基 CF	碳棒三向正交	36 (三向各 12)	≥50	-	2.0	151	116	0.89	18.4	-0.05	-

日本另有资料表明,3D-C/C 材料采用东丽公司 T300 级 PAN 基碳纤维编织成型,三个方向的 V_f 都是 16%,计算出预制体密度约是 0.85 g/cm³(碳纤维密度 1.76 g/cm³),HIP 致密,石墨化温度 2 500°C,最终材料密度是 1.93 g/cm³,3D-C/C 部分性能列于表 2^[11-12]。

3D-C/C 涡轮盘研制中,采用三向正交结构预制体,在 x 、 y 、 z 三个方向的 V_f 分别是 40%、10%、5%,可达到 x 向拉伸强度在 500 MPa 以上的要求^[3]。对于热交换器的圆筒 3D-C/C,采用 r 、 θ 、 z 三个方向编织,三个方向 V_f 分别是 20%、20%、3%^[3]。另一报道在 3D-C/SiC 研制中,采用 Petoca 公司的沥青基碳纤维 HM40(密度 2.15 g/cm³),三向正交编织结构为 $x:y:z=2:2:1$,总 V_f 是 36%^[13]。

汇总以上日本 3D-C/C 的文献资料,结合工程研制经验,对 M-V 一级发动机 3D-C/C 喉衬在碳纤维选择、预制体结构、致密化工艺等方面形成以下观点:

- (1) 碳纤维是 PAN 基高强碳纤维,如 T300 级;
- (2) 预制体采用三向圆筒软纱正交编织, r 、 c 、 z 方向的 V_f 都是 16%,预制体密度约是 0.85 g/cm³;
- (3) 初期采用残碳率达 80% 的沥青常压浸渍-炭化,3D-C/C 喉衬密度在 1.85 g/cm³ 以上;后发展了 HIP-石墨化致密化工艺,炭化压力 50~98 MPa,石墨

化温度 2 500°C,喉衬密度在 1.95 g/cm³ 以上。

M-V 一级发动机 3D-C/C 喉衬与 Ariane V 助推发动机 Novoltex 针刺 C/C 喉衬外径约 1 100 mm,织女星固体运载一级发动机 P-80 Naxeco 针刺 C/C 喉衬的外径约 1 000 mm,都属于大型高密度 C/C 复合材料喉衬^[7]。但 M-V 一级发动机喉径约 600 mm, P-80 发动机喉径 496 mm,而 Ariane V 助推发动机喉径 900 mm。相应的发动机推力及推进剂质量也不同,M-V 一级发动机 $\Phi 2.5 \text{ m} \times 14.46 \text{ m}$,推进剂质量 70 t,P-80 是 $\Phi 3 \text{ m} \times 10.5 \text{ m}$,推进剂质量 88 t,二者较接近;而 Ariane V 助推发动机 $\Phi 3 \text{ m} \times 27 \text{ m}$,推进剂质量 238 t^[6-7,9]。

4 喷管 C/C 复合材料的发展启示

日本的远地点助推发动机 2D-C/C 扩张段应用于 1987 年,这与当时国际上 C/C 出口锥技术发展有关。美国于 1967 年首次在 Star 系宇航发动机上进行了 2D-C/C 扩张段的成功飞行;1979 年公开发表了螺旋形状碳布铺层成型 C/C 出口锥工艺^[14]。西欧远地点助推发动机 MAGE-2 号于 20 世纪 70 年代末期飞行成功,其采用了 SEP 研制的螺旋形状碳布铺层 2D-C/C 扩张段。其后这种结构的 2D-C/C 扩张段在美国应用于 MX 导弹第三级及三叉戟 II-D5 第三级。前苏联也开发了黏胶丝基碳布螺旋铺层的 2D 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 2 期

-C/C 出口锥,应用于运载火箭上面级发动机。

20 世纪 80 年代中期 SEP 公司开发了 Novoltex 针刺 C/C 材料,并于 90 年代中期开发了改进型的 Naxeco 针刺 C/C 材料^[7,9]。Novoltex 针刺 C/C 扩张段在美国应用于侏儒导弹第三级,Naxeco 针刺 C/C 扩张段应用于美国从 2000 年开始的代替民兵 3 的先进第三级发动机(A3S)^[15]。A3S 作为下一代陆基洲际战略导弹,于 2010 年 3 月通过了装有 FMI 公司的 4D-C/C 整体喉衬入口(ITE)和 Naxeco C/C 扩张段的全尺寸发动机热试车。

C/C 扩张段材料的发展表明在 20 世纪 80 年代中期以前主要是螺旋形状碳布铺层的 2D-C/C,而法国 SEP 公司开发的针刺 C/C 材料代表了世界先进水平,是 C/C 扩张段的发展方向。另一方面,美国并未研制针刺 C/C 喷管材料,而是由法国购买,说明其技术诀窍之高。

由于黏胶丝基碳纤维具有低的模量(约 40 GPa)和低的工艺热应力^[8],从日本、美国及俄罗斯采用黏胶丝基碳布成型 2D-C/C 扩张段的观点来看,在发展国产针刺 C/C 扩张段材料时采用黏胶丝基碳布及网胎针刺成型可能是一个方向选择^[16]。

借鉴日本在发展大型高密度 C/C 喉衬方面的经验,在研制常压炭化残碳率达 80% 以上的改性沥青的同时适时建立制备直径在 $\Phi 1\ 000\text{ mm}$ 以上的 C/C 喉衬的热等静压机、石墨化炉等研制手段。

参考文献

[1] 山内宏. 宇宙ロケット用炭素纖維強化/炭素複合材料 [J]. セラミックス, 2007, 42(12): 964

[2] Yamauchi H, Suzuki S. The development of large C/C composite for the solid rocket motor's Nozzle [C]// Proc. of the 8th Japan International SAMPE Symposium, 2003

[3] 八田博志, 後藤健, 向後保雄, 等. ATREXエンジンへのC/C 複合材料の適用 [R]. 宇宙科学研究所報告特集, 2003:46

[4] 村田裕茂, 中村武志, 田中康智. 航空エンジン用

CMC の新製造法の開発 [J]. 石川島播磨技報, 2006, 46(3)

[5] Hiroshi Y, Hirohisa H, Shigeru S. Development of three dimensional composite with extremely low thermal expansion properties [J]. IHI Engineering Review, 2007, 40(1): 27

[6] Noda J, Sato E, Inatani Y. Return to the flight of M-V Rocket [C]// 55th International Astronautical Congress, Vancouver, Canada, 2004

[7] Broquere B, Dauchier M. Advanced heat resistant materials for solid rocket motors and heat shields [C]// 58th International Astronautical Congress, Hyderabad, India, 2007:24-28

[8] 李崇俊, 马伯信. 黏胶丝基碳布增强炭/炭复合材料研究 [J]. 宇航材料工艺, 2007, 37(2): 10

[9] Broquere B. Carbon/carbon nozzle exit cones, SEP's experience and new developments [C]// 1997, AIAA-2674

[10] Aly-Hassan M S, Hatta H, Wakayama S, et al. Comparison of 2D and 3D carbon/carbon composites with respect to damage and fracture resistance [J]. Carbon, 2003, 41:1069-1078

[11] Hatta H, Goto K, Aoki T. Strengths of C/C composites under tensile, shear, and compressive loading: role of interfacial shear strength [J]. Composites Science and Technology, 2005, 65: 2550-2562

[12] Hatta H, Shibuya K, Nishiyama Y, et al. Analysis of gas leakage through C/C composites [J]. Carbon, 2003, 41: 2831-2838

[13] 鈴木一孝, 中野喜久男, 桑正市, 等. スラリー及び有機ケイ素ポリマーの含浸による3次元炭素纖維強化 SiC 基複合材料の作製 [J]. J. of the Ceramic Society of Japan, 1996, 104(12):1163

[14] Pagano N J, Hus P W. Geometric analysis of rosetta exit cones [R]. AIAA-4118, 1979

[15] Fawcett R. Advanced 3rd Stage (A3S) Carbon-Carbon Exit Cone [R]. AIAA-4888, 2008

[16] 郑蕊, 嵇阿琳, 李崇俊. 针刺成型 C/C 预制体的研究进展 [J]. 炭素, 2011, 145(1): 33

(编辑 任涛)