

有机硅材料用于冲压发动机绝热层的研究

詹 穹 李 洋 方陆军 陈春娟 彭正贵

(湖北航天化学技术研究所, 襄阳 441003)

文 摘 介绍了以硅树脂作为冲压发动机绝热层的基体材料,以 YJ 短纤维或纤维织物作为增强材料的两种绝热层配方的烧蚀性能。考察了 YJ 短纤维的含量、硅树脂/纤维织物的质量比对绝热层烧蚀率和工艺性能的影响。结果表明:YJ 短纤维为 4 份时,硅树脂/YJ 短纤维/氧化锆配方的烧蚀与工艺的综合性能最佳,而硅树脂与纤维织物的质量配比为 1.1:1 时,硅树脂/纤维织物配方的氧乙炔烧蚀率最小,仅为 15.2 $\mu\text{m/s}$ 。20 s 缩比发动机地面试验结果表明,两种配方绝热层均对冲压发动机实施了有效热防护。

关键词 硅树脂, 冲压发动机, 绝热层, 烧蚀

中图分类号:TB32, V23

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.03.007

Organic Silicon Material for Ramjet Adiabatic Layer

ZHAN Qiong LI Yang FANG Lujun CHEN Chunjuan PENG Zhenggui

(Hubei Aerospace Chemical Technology Research Institute, Xiangyang 441003)

Abstract This paper introduces using silicon resin as a ramjet engine insulation layer of matrix material, with YJ short fiber or fabric as reinforced two insulation formula ablative properties of materials. The influence of content of YJ short fibers and the mass ratio of silicone resin/fiber fabric, on the insulation ablation rate and the process performance was studied. The results show that YJ short fiber is 4 phr, the comprehensive performance of ablation and silicone resin/YJ short fiber/zirconia formula was the best, and the mass ratio of silicone resin and the fabric is 1.1:1, silicone resin/fiber fabric formulations of oxyacetylene ablation rate is the smallest, with only 15.2 $\mu\text{m/s}$. 20 seconds compression ratio engine ground test results show that the two formulations, insulation of ramjet engine implemented effective thermal protection.

Key words Silicon resin, Ramjet, Insulation, Ablation

0 引言

硅树脂系高度交联的硅氧烷体系,通常制成室温下稳定的活性硅氧烷预聚物,应用时将其加热,即可进一步缩合交联成坚固的或弹性较小的固体硅树脂。纯硅树脂耐高温性好,可以长期在 200~250 $^{\circ}\text{C}$ 工作,高于 300 $^{\circ}\text{C}$ 时开始分解,到达 600 $^{\circ}\text{C}$ 时失重 30%~40%,硅树脂以其优良的耐高温性能倍受人们的关注,常用做耐高温和耐烧蚀涂料的黏合剂。本文以硅树脂为绝热层基体材料,以 YJ 短纤维或纤维织物为增强材料的两种冲压发动机绝热层配方,并对其烧蚀性能进行研究与分析。

1 实验

1.1 基础配方

硅树脂基材料绝热层配方组成:硅树脂 100 份; YJ 短纤维填料 2~12 份;纤维织物 90~170 份。

1.2 试样制备

称取一定量的 YJ 短纤维或纤维织物,并按比例置于硅树脂溶液中浸泡,待浸胶完全后,将其置于烘箱中将溶剂烘干,然后填充到模具内进行加压固化。

1.3 测试分析

用氧乙炔烧蚀机进行氧-乙炔烧蚀率测试^[1],通过电子扫描显微镜观察不同倍率下的烧蚀形貌,用 DSC-TGA 分析仪测试不同配方绝热层样品的热失重温度和成碳率。

2 结果与讨论

2.1 硅树脂/YJ 短纤维/氧化锆绝热层配方对烧蚀

收稿日期:2014-03-21

作者简介:詹穹,1985 年出生,硕士,工程师,主要从事固体火箭发动机绝热层的研究。E-mail:zhanqiong1999@163.com

性能的影响

表1为不同YJ短纤维含量的绝热层氧乙炔烧蚀率。

表1 不同YJ短纤维含量绝热层氧乙炔烧蚀率

Tab.1 Oxyacetylene ablation rate of different YJ short fiber content of insulation

| YJ短纤维含量/份数 | 烧蚀时间/s | 线烧蚀率/ $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ | 质量烧蚀率/ $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$ | 工艺性能 |
|------------|--------|---------------------------------------|--------------------------------------|------|
| 4 | 40 | 24.8 | 24.4 | 良 |
| 6 | 40 | 23.9 | 29.6 | 差 |
| 8 | 40 | 22.3 | 28.8 | 较差 |
| 10 | 40 | 22.8 | 29.4 | 极差 |

由表1可知,随着YJ短纤维含量增加,线烧蚀率有所降低,但降低幅度不大,而YJ短纤维含量在6份以上时,工艺性能变差,固化后的试件强度很低,纤维材料彼此间结合比较疏松,而且绝热层表面粗糙。

2.2 硅树脂/YJ短纤维/氧化锆绝热层烧蚀机理分析

该体系绝热层经氧乙炔烧蚀后,剩余炭化层坚硬,而且附着牢固,对同一配方绝热层试件进行了40、60、80、100 s的氧乙炔烧蚀率测试。结果表明,随着时间的延长,烧蚀率不但没有升高,相反却略有降低,分析认为,可能是由于该配方烧蚀过程中形成炭化层强度较高,使得冲刷气流对绝热层破坏难度加大,从而有效保护位于其下面未烧蚀部分,降低了绝热层的烧蚀率。

2.2.1 热重分析

硅树脂/YJ短纤维/氧化锆绝热层的DSC-TGA曲线如图1所示,可看出,热分解温度为 702.17°C , 800°C 的成碳率约76%。分析认为,热分解温度高是由于该配方中加入了无机填料;成碳率高,一方面是各种难熔的耐烧蚀填料在熔融后将YJ短纤维很好粘合在一起,另一方面YJ短纤维彼此发生相互缠结和交织,形成牢固的炭化层,因而绝热层抗冲刷与抗烧蚀性能得到较好的提高。

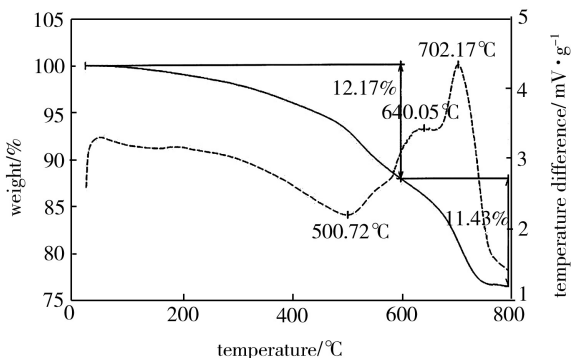
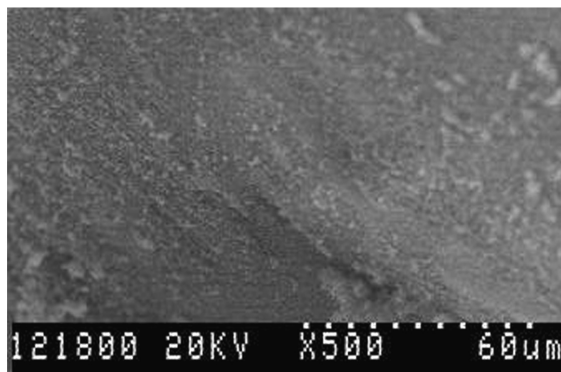


图1 硅树脂/YJ短纤维/氧化锆绝热层的DSC-TGA曲线

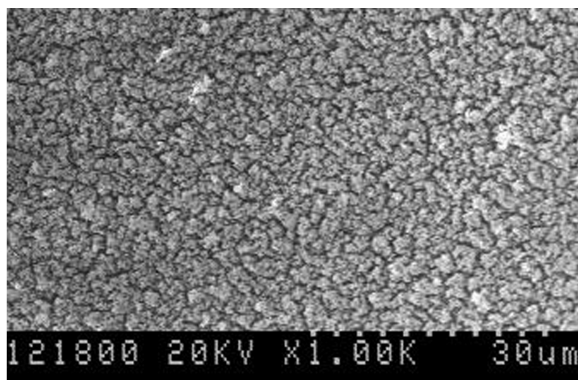
Fig.1 DSC-TGA curves of silicon resin/YJ short fiber/ZrO₂ insulation

2.2.2 扫描电镜分析

图2给出了不同倍数下该绝热层配方烧蚀后的SEM照片,图2(a)可看出,绝热层烧蚀表面结构的规则性和完整性较好,有熔融物均匀附着在烧蚀表面,该熔融物对短纤维具有包覆兼隔热两种作用。图2(b)可看出,整个炭化层表面呈蜂窝状,这种致密的网络结构赋予绝热层优异的抗冲刷与抗烧蚀性能。



(a) 500×



(b) 1 000×

图2 硅树脂/YJ短纤维/氧化锆烧蚀后的SEM照片

Fig.2 SEM photo of silicon resin/YJ short fiber/zirconia on different times after ablation

2.3 硅树脂/纤维织物绝热层配方对烧蚀性能的影响

选取不同工艺编织的纤维织物作硅树脂的增强材料进行研究,硅树脂与纤维织物在不同质量配比下的氧乙炔烧蚀率见表2。

表2 不同质量配比绝热层氧乙炔烧蚀率

Tab.2 Oxyacetylene ablation rate of different mass ratio insulation

| 质量配比(硅树脂:纤维织物) | 烧蚀时间/s | 线烧蚀率/ $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ | 质量烧蚀率/ $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$ |
|----------------|--------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 0.6:1 | 60 | 41.3 | 51.1 |
| 0.8:1 | 60 | 28.8 | 38.4 |
| 1.0:1 | 60 | 16.8 | 22.3 |
| 1.1:1 | 60 | 15.2 | 21.6 |

由表2可知,当硅树脂/纤维织物的质量配比为1.1:1时,其氧乙炔烧蚀率最低。该值是纤维织物所能吸附硅树脂达最大量时的比值,即纤维织物已经达到浸渍的饱和状态。

硅树脂量不足时,织物的纤维不能很好被树脂浸润,在织物纤维的表面不能形成完整的保护膜^[2]。因此,在烧蚀过程中,没有硅树脂保护而裸露在外面的那些纤维属于薄弱环节,它们首先被氧化分解,并且逐渐扩大蔓延,使得烧蚀加快,烧蚀速率上升。而当纤维织物被硅树脂充分浸润时,由于其中每根纤维单丝均被硅树脂很好的包裹起来,绝热层在烧蚀过程中,氧化性气氛首先接触的是织物纤维表面的硅树脂,而非易被氧化的织物纤维,又因为硅树脂中的硅氧键占有相当大的比例,且硅氧键键能较高,具有良好的稳定性,因此,在相同的燃烧时间内,饱和硅树脂/纤维织物绝热层的烧蚀率较未饱和硅树脂/纤维织物绝热层有所降低。

2.4 硅树脂/纤维织物绝热层烧蚀机理分析

2.4.1 热重分析

从图3可知,800℃时硅树脂/纤维织物绝热层的成碳率约为73%,较高的成碳率使得硅树脂/纤维织物绝热层具有良好的抗烧蚀性能。

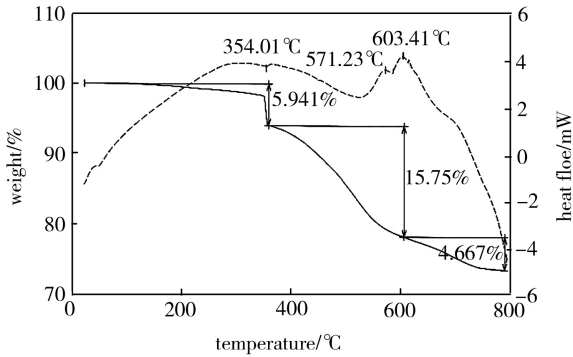


图3 硅树脂/纤维织物绝热层的DSC-TGA曲线

Fig.3 DSC-TGA curves of silicone resin/fiber fabric insulation

2.4.2 扫描电镜分析

从图4看出,绝大多数纤维在烧蚀后仍然保持良好的状态,只有极少数纤维发生断裂,说明在烧蚀过程中,硅树脂在纤维表面形成保护膜,既缓冲了粒子流对纤维的冲击,也延迟了纤维氧化分解的时间,从而缓解固体推进剂燃气对绝热层的冲刷与烧蚀^[3]。

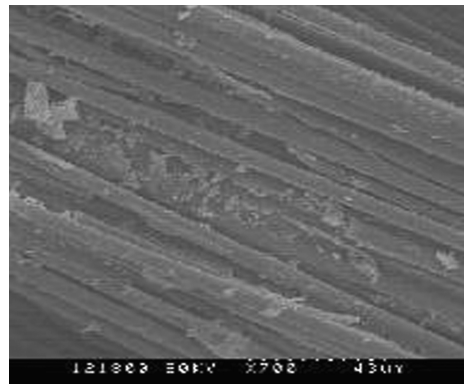


图4 硅树脂/纤维织物烧蚀后的SEM照片

Fig.4 SEM photo of silicone resin/fiber fabric after the ablation

3 缩比发动机地面试车结果

表3给出了20s缩比冲压发动机地面试车结果。可看出,YJ短纤维为4份的硅树脂/YJ短纤维/氧化锆配方和质量配比为1.1:1的硅树脂/纤维织物配方的绝热层均对冲压发动机实施了有效热防护。

表3 硅树脂体系绝热层试车结果

Tab.3 Silicone systems insulation test results

| 配方 | 线烧蚀率/ $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ | 试验现象 |
|---------------|---------------------------------------|--------------|
| 硅树脂/YJ短纤维/氧化锆 | 86.0 | 绝热层剩余部分较完整 |
| 硅树脂/纤维织物 | 23.9 | 炭化层坚硬并保持完整状态 |

4 结论

(1) YJ短纤维为4份时,硅树脂/YJ短纤维/氧化锆绝热层配方线烧蚀率为24.8 $\mu\text{m}/\text{s}$,烧蚀与工艺的综合性能最佳。

(2) 硅树脂/纤维织物质量配比为1.1:1时,硅树脂/纤维织物氧乙炔线烧蚀率最小,仅为15.2 $\mu\text{m}/\text{s}$ 。

(3) 20s缩比发动机地面试验结果表明,YJ短纤维为4份的硅树脂/YJ短纤维/氧化锆配方和质量配比为1.1:1的硅树脂/纤维织物配方的绝热层均对冲压发动机实施了有效热防护,线烧蚀率分别为8.6和23.9 $\mu\text{m}/\text{s}$ 。

参考文献

- [1] GJB-323A-1996,氧乙炔烧蚀率测试标准
- [2] 来国松,幸松民,等.有机硅产品合成工艺及应用[M].北京:化学工业出版社,2010
- [3] 张增佑,等.有机硅色谱固定液的合成研究[J].有机硅材料及应用,1994(2):18

(编辑 李洪泉)