

运载火箭用典型低温密封材料

陈风波 王立峰

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 主要介绍了液氢液氧条件下的几种典型密封材料,如橡胶材料、塑料材料和金属材料等,及其在长征系列运载火箭上的应用情况。

关键词 运载火箭,超低温,密封,液氢,液氧

Type of Low Temperature Sealing Material and Application in Rockets

Chen Fengbo Wang Lifeng

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract This paper introduces several kinds of sealing materials, for example, rubber materials, plastic materials and metal materials, developed by the Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology and their application in the liquid hydrogen and liquid oxygen systems of the Long March launch vehicles.

Key words Launch vehicle, Low temperature, Sealing materials, Liquid hydrogen, Liquid oxygen

1 前言

航天材料及工艺研究所作为我国运载火箭用特种材料的主要研制单位,针对超低温密封材料开展了大量的研究工作^[1~3]。

用于密封液氢超低温流体的材料必须在液氢环境、气氢环境下具有相容性,同时在液氢温度下具有足够的韧性和回弹性,不能发生氢脆现象。用于密封液氧超低温流体的材料不仅要在液氧温度下具有足够的韧性和回弹性,还应该具有耐液氧冲击性。正是由于上述特点,使得液氢、液氧等超低温流体密封的选材较为有限^[3~4]。

本文介绍几种典型的密封材料及其在我国长征系列运载火箭氢氧推进系统的应用情况。

2 运载火箭液氢液氧推进系统用典型密封材料

航天材料及工艺研究所曾经对大量的密封材料进行筛选试验研究,包括材料在液氧中浸泡后质量变化试验、耐液氧冲击试验(表1)、液氢密封性能试验等。

表1 部分密封材料耐液氧冲击试验¹⁾

Tab.1 Impact test results in liquid oxygen of some sealing materials

材料名称	冲击能量/kg·m	试验结果
聚氨酯橡胶	10	0/10
聚己内酯橡胶	10	0/10
氟醚胶 7105	10	0/10
橡胶 9102	10	0/10
氟橡胶 7103	10	0/10
甲基苯基乙烯基硅橡胶	10	1/12
聚四氟乙烯	10	0/40
聚三氟氯乙烯	10	0/40
三氟氯乙烯与乙烯共聚物	5	0/41
聚全氟乙丙烯	10	1/40
可溶性聚酰亚胺 RY-101	10	5/20
可溶性聚酰亚胺 YS20	10	3/6
钢条(15×15×2)	10	1/10
I4-M涂含氟聚氨酯(15×5×0.5)	10	0/10

注:1)分母为试验次数,分子为爆炸或着火次数。

收稿日期:2008-09-02;修回日期:2008-11-03

作者简介:陈风波,1976年出生,工程师,主要从事运载火箭使用的密封件设计工作

2.1 橡胶材料

2.1.1 聚氨酯橡胶 9103

聚氨酯橡胶 9103 是为液氢液氧管路静密封件研制的,是一种耐液氢较好的材料,其物理力学性能见表 2。

表 2 9103 胶物理力学性能

Tab. 2 Physical and mechanical properties of rubber 9103

项目	抗拉强度 /MPa	扯断伸长率 /%	永久变形 /%	硬度 (邵氏)	脆性温度 /°C	压缩永久变形 (压缩 38%,70°C,72h)	老化系数 (120°C,48h)	-196°C 下应力保持率 (压缩量 60%)
性能指标	≥28	≥260	≤4	75 ± 5	≤ -50	<30%	≥0.8	46%
测试方法	GB528—76	GB528—76	GB528—76	GB528—76	HG4—554—76	HG4—829—76	HG4—845—76	-

2.1.2 氯丁橡胶 4101

以氯丁橡胶作为基材配制成 4101 胶料,其耐天

候老化性能和耐水性能都比聚氨酯橡胶好,用于液氢液氧管路静密封件,其力学性能见表 3。

表 3 4101 胶料力学性能

Tab. 3 Physical and mechanical properties of rubber 4101

项目	抗拉强度 /MPa	扯断伸长率 /%	永久变形 /%	硬度 (邵氏)	-196°C		
					E_r /GPa	σ_r /MPa	ε_r /%
性能指标	≥16.5	≥160	≤8	75 ± 5	6.67	85.5	1.41
测试方法	GB528—82	GB528—82	GB528—82	GB531—83	GB/T 2568—1995	GB/T 2568—1995	GB/T 2568—1995

2.1.3 氟醚橡胶 7105

氟醚橡胶 7105 具有较好的耐高温、耐油、耐强

酸、耐溶剂、粘接等性能,可以用于低温静密封件,其力学性能见表 4。

表 4 7105 氟醚橡胶的力学性能

Tab. 4 Physical and mechanical properties of fluoroether-rubber 7105

	抗拉强度/MPa			扯断伸长率/%				扯断永久 变形/%	硬度 (邵氏 A)	脆性温度 /°C
	常温	100°C	150°C	200°C	常温	100°C	150°C			
22.1	9.6	5.6	3.3	228	198	139	86	3.6	76	-50

2.2 塑料材料

塑料类密封材料主要用于运载火箭箭体阀门的密封。箭体阀门是运载火箭正常飞行的关键组件,密封件是保证阀门正常工作的核心零件。我国在运载

火箭低温阀门中使用的密封材料有聚四氟乙烯、聚全氟乙丙烯、聚三氟氯乙烯、三氟氯乙烯与乙烯共聚物、聚酰亚胺等,这些塑料材料的性能见表 5^[5~8]。

表 5 塑料密封材料的性能

Tab. 5 Properties of plastic sealing materials

材料名称	测试温度/°C	抗拉强度/MPa	伸长率/%	线胀系数/ $10^{-6}K^{-1}$
聚四氟乙烯	室温	32	250	-
	-196	-	-	-100
聚全氟乙丙烯	室温	30	320	-
	-196	135	10	-79
三氟氯乙烯与 乙烯共聚物	室温	48	250	-
	-196	172	3~6	-87.8
聚三氟氯乙烯	室温	35~40	90~150	-
	-196	200	6	-46.5
聚酰亚胺	室温	125	20~38	-
	-196	138	-	-31.8

2.3 金属材料

某些金属材料可用于液氢液氧系统的静密封,软金属铜和铝可制成 O 形环或垫片使用,主要利用其在低温柔韧性实现密封。硬金属主要制成空心 O

形环或 C 形环使用,一是利用其在低温下的低线胀系数,如低膨胀合金,主要用作复合密封结构中的金属骨架材料;二是因为其在低温下仍具有一定的弹性,如不锈钢和高温合金,性能见表 6。

表 6 铜、铝和低膨胀合金密封材料的性能

Tab.6 Properties of indium, aluminium and low-expansion alloy sealing materials

材料名称	测试温度/°C	抗拉强度/MPa	伸长率/%	弹性模量/GPa	线胀系数/ $10^{-6}K^{-1}$
铜	室温	10~15	0.5	10.7	-
	-196	-	-	-	-33
铝合金	室温	80~110	3~7	72	-
	-196	21	42	81	-18.6
低膨胀合金	室温	-	-	155	-
	-196	835	14.9	144	-1.55
不锈钢 (1Cr18N9Ti)	室温	658	44.0	159	-
	-196	1600	10.8	122	-13.5
高温合金(GH169)	室温	1436	19.5	214	-
	-196	1789	18	224	-10.4

3 密封材料在运载火箭低温密封结构中的应用

3.1 纯橡胶密封件

氟醚橡胶 7105 制成的橡胶 O 形密封圈用于液氧低温加泄连接器密封,密封结构设计为榫槽形式,具有良好的密封性能,分解后胶圈仍保持完好。

3.2 橡胶和金属的组合密封件

在橡胶和金属复合结构中,内部是用线胀系数很小的金属做成的骨架,所用的法兰是普通材料,中间为橡胶弹性环。作用原理是:当系统由室温降至极低的温度时,法兰的收缩量远大于金属环,使法兰与金属环之间的空间变小,而使其间的弹性体受到压缩,以此来弥补因温度降低弹性体体积收缩而造成的密封接触压力降低,从而保持或增加了密封接触应力而使在低温下保持密封^[8~9]。聚氨酯橡胶 9103 和氯丁橡胶 4101 就是为这种复合结构密封件研制的橡胶材料,而金属骨架材料则用低膨胀合金。

3.3 塑料和金属的组合密封件

3.3.1 塑料在液氧加注活门中的应用

液氧加注活门安装在液氧箱的底部,它是地面槽车向弹体输入液氧流体的入口。由于液氧是氧化剂,氧气和氢气混合极易爆炸,因此,对加注活门的密封性具有很严格的要求。该活门的密封材料使用的是聚全氟乙丙烯,密封结构采用菌形聚全氟乙丙烯与金属骨架的复合结构,满足设计要求。

3.3.2 塑料在高压电动活门中的应用

超低温、高压电动活门是装在深冷氢气瓶出口处的。在运载火箭的所有活门中,电动活门密封件是难

题之一。该活门的活阀密封件设计经历过两个阶段,最终选定采用聚三氟氯乙烯外包金属骨架的结构设计。它利用了聚三氟氯乙烯具有比不锈钢较大冷收缩系数的特点,在深冷条件下,聚三氟氯乙烯密封块与骨架抱得越紧,可以防止深冷下脱粘。因此,该密封件可以满足 $40^{\circ}C \sim -253^{\circ}C$ 、20.6 MPa 工作压力的设计要求。

3.3.3 带塑料涂层的不锈钢空心金属 O 形环

涂覆聚三氟氯乙烯不锈钢空心金属 O 形环是为液氧箱人孔盖设计的。这种密封件已成功地应在输送 N_2O_4 管道密封上,耐介质模拟试验数据达到 10 a,经过液氧冲击试验,证明这种密封件应用在液氧箱的密封是没有问题的。

3.3.4 带塑料涂层的铝垫片

应用在超低温静密封上的铝垫片一般都采用 L4M 软铝材料,为了提高密封的可靠性还需要在垫片表面喷或镀上一层涂层,涂层主要起填缝作用和吸能作用。航天材料及工艺研究所研制的喷涂四氟乙烯和六氟乙炔共聚物涂层的铝垫片,首次将静电粉末喷涂工艺应用到超低温静密封铝垫片涂层的制备中。使用该工艺生产的平垫片和锥垫片在液氢液氧环境下具有良好的耐压密封性,漏率不大于 $10^{-8} Pa \cdot m^3/s$,主要应用在运载火箭液氢液氧发动机静密封上。

3.4 金属密封件

3.4.1 L4-M 镀铜铝垫片

涡轮泵热试车及液氢泵入口、液氧泵入口和液氢液氧泄出口模拟试验和简易试车考验,证明镀铜铝垫

片可以满足密封要求。

3.4.2 钢丝 O 形环密封件

钢是一种低熔点(155℃)的软金属,密度为 7.25 g/cm³,抗拉强度相当于橡胶强度,布氏硬度为 10 MPa,线胀系数是铝的 1.4 倍、不锈钢的 2 倍。

钢非常适合做真空和深冷密封材料使用,使用钢作密封件,制造工艺较简单,可用焊接、模压和搭接制成。钢作为静密封材料使用,通常做成 O 形环,并采用榫槽结构。

3.4.3 铅密封环

一般认为,铅密封材料的使用温度为 -183 ~ 93℃,现已在 -253℃ 下成功应用。主要是铅环密封件在超低温环境下对热差的适应性好。试验已经证明,很多流体的泄漏是由于超低温使用时的热差使垫片预载荷损失,导致法兰分离。而铅环密封件在这方面表现出极大的优越性,经 9 次冷热循环仍然密封良好。对铅环在 -196℃ 下进行了 28 次气密试验,其泄漏率都满足设计要求^[10]。

4 结语

目前在液氢液氧低温环境下应用的密封材料品种有限,未来的新一代运载火箭又提出了新的挑战,如耐温度范围更宽——达到 80 ~ 600 K,超低温下密封漏率要求更低等,目前所使用的材料几乎很难同时满足这些苛刻条件,进一步对现有密封材料进行改性

或者研发新的材料体系等是今后的研究方向。

参考文献

- 1 陈国华. CZ-3 运载火箭. 导弹与航天运载技术, 1993; (2): 4 ~ 11
- 2 吴学仁. 目前国外液氢、液氧发动机的成就和发展. 技术工作通讯, 1979; (1): 42 ~ 51
- 3 白云鹏等. 国外宇航系统低温密封概述. 国外深冷, 1979; (3): 1 ~ 25
- 4 张殿荣等编译. 宇宙飞行器的密封材料. 橡胶参考资料, 1973; (4): 1 ~ 35
- 5 巫金东. 氟塑料的性能及其在液氧密封中的应用. 低温工程, 1981; (4): 17 ~ 21
- 6 刘绍松. 关于聚四氟乙烯 6 密封件应力开裂的研究. 材料工艺, 1979; (2): 1 ~ 17
- 7 巫金东. 可溶性聚酰亚胺的性能及其在超低温密封中的应用. 低温工程, 1982; (1): 30 ~ 35
- 8 牛宝林. 密封材料在深冷环境中的应用. 低温工程, 1996; (6): 32 ~ 37
- 9 牛宝林. 轴向温度作用自赋能式深冷密封结构研究. 导弹与航天运载技术, 2000; (6): 36 ~ 38
- 10 余昭才. 铅环密封件的特点. 宇航材料工艺, 1985; (1): 12

(编辑 李洪泉)

(上接第 6 页)

37 赵晓东, 曾克里, 谢建刚等. 溶胶-凝胶法在合成纳米 La₂Zr₂O₇ 中的应用. 有色金属(冶炼部分), 2007; 增刊: 2 ~ 4

38 Prasadarao A V, Selvaraj U, Komarneni S et al. Sol-gel synthesis of Ln₂ (Ln = La, Nd) Ti₂O₇. Journal of Materials Science, 1992; 7: 2 859

39 朱振峰, 王若兰. 自蔓延燃烧合成陶瓷粉体的研究进展. 中国陶瓷, 2004; 40(1): 28 ~ 31

40 Tong Y P, Wang Y P, Yu Z X. Preparation and characterization of pyrochlore La₂Zr₂O₇ nanocrystals by stearic acid method. Materials Letters, 2008; 62: 889 ~ 891

41 Zhang A Y, Lu M K, Zhou G J et al. Combustion synthesis and photoluminescence of Eu³⁺, Dy³⁺ - doped La₂Zr₂O₇

nanocrystals. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006; 67: 2 430 ~ 2 434

42 倪星元, 姚兰芳, 沈军等. 纳米材料的制备技术. 北京: 化学工业出版社, 2008

43 陈代荣, 焦秀玲, 徐如人. La₂M₂O₇ (M = Ti, Zr) 多晶粉末的低温水热合成及表征. 高等学校化学学报, 1998; 19(9): 1378 ~ 1380

44 Chen D R, Xu R R. Hydrothermal synthesis and characterization on La₂M₂O₇ (M = Ti, Zr) powders. Materials Research Bulletin, 1998; 33(3): 409 ~ 417

(编辑 任涛)