

三元乙丙橡胶绝热层在固体火箭发动机中的应用

汪建丽¹ 王红丽² 熊治荣³ 张崇耿³

(1 西北工业大学人文与经法学院,西安 710072)

(2 西北工业大学理学院,西安 710072)

(3 西安长峰机电研究所,西安 710065)

文 摘 从研制固体火箭发动机三元乙丙橡胶绝热层的实际情况出发,围绕三元乙丙橡胶绝热层的关键技术烧蚀和粘接性能的提高,着重分析了绝热层配方组分、粘贴工艺特点、烧蚀性能评价体系,提出了目前国内三元乙丙橡胶绝热层存在的问题及其发展方向。

关键词 三元乙丙橡胶,绝热层,固体火箭发动机

EPDM Rubber Insulation Applied in Solid Rocket Motor

Wang Jianli¹ Wang Hongli² Xiong Zhirong³ Zhang Chong耿³

(1 School of Humanities, Economics and Law, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

(2 School of Natural and Applied Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

(3 Changfeng Research Institute, Xi'an 710065)

Abstract This paper emphatically reviews the composition, forming processes characteristics, ablation appraisal system of insulation in terms of the actuality of developing EPDM rubber insulation for some solid rocket motor. The problems and development trends of domestic EPDM Rubber Insulation are pointed out. The authors believe the paper is help full to researchers who engage in the study of EPDM rubber insulation.

Key words EPDM rubber, Insulation, Solid rocket motor

1 前言

固体火箭发动机的内绝热层是位于壳体内表面与推进剂之间的热防护材料,主要作用是通过自身的不断分解、烧蚀带走大部分热量以减缓燃气的高温向壳体的传播速度,避免壳体达到危及其结构完整性的温度,保证发动机的正常工作。

20世纪80年代以前,应用最广泛的内绝热材料是丁腈橡胶/石棉体系或三元乙丙橡胶/石棉体系,目前广泛采用三元乙丙橡胶/芳纶纤维体系^[1],由于三元乙丙橡胶的密度在所有橡胶中是最低的,而且热分解温度高、热分解吸热大、耐热氧化性能好,充填系数大,与多种推进剂及壳体复合材料均有良好的相容性,所以为理想的壳体内绝热材料^[2],但是由于三元乙丙橡胶本身极性低、自粘和互粘性能差,烧蚀和成炭性能有限,一般需要加入芳纶纤维和功能填料来提高其耐烧蚀性能,加入增黏树脂来提高其粘接性能。本文结合实际研制工作,从绝热层的配方组分开始介

绍,围绕固体火箭发动机燃烧室绝热层的粘贴关键技术和耐烧蚀的提高进行展开,并对力学性能、粘贴工艺以及绝热层的烧蚀性能评价作了综述,最后对三元乙丙橡胶绝热层存在的问题和发展方向进行了说明和展望。

2 绝热层

2.1 配方组分

三元乙丙橡胶绝热层配方主要组分有:三元乙丙橡胶、增黏树脂、纤维材料、阻燃材料、补强剂及硫化剂等。

2.1.1 三元乙丙橡胶

三元乙丙橡胶的可填充性大,密度为 0.86 g/cm^3 ,目前国内绝热层中主要采用有纯三元乙丙橡胶绝热层以及并用三元乙丙橡胶绝热层,前者密度低,后者粘接性良好。西北橡胶研究院研制的D302绝热层配方主体胶是采用三元乙丙并用氯丙橡胶的技术,粘接扯离强度可达 4.5 MPa ,线烧蚀率小于 0.1 mm/s ,但氯丙橡胶的生产受到限制,用氯丁橡胶代替氯丙橡胶势在必行,湖

收稿日期:2008-10-07;修回日期:2008-11-19

作者简介:汪建丽,1977年出生,助教,主要从事航天材料情报跟踪研究和英语教学工作。E-mail:wjl@nwpu.edu.cn

北红星化学研究所采用三元乙丙并用硅橡胶技术研制的绝热层有望用在冲压发动机的补燃室的防热中^[3]。西安长峰机电研究所生产的 J210-6、J210-8 配方^[4]，湖北红星化学研究所 J421 配方^[5]均采用纯三元乙丙橡胶体系，粘接扯离强度均大于 3.0 MPa，线烧蚀率均小于或接近 0.1 mm/s，并在不同型号中使用。

2.1.2 阻燃剂

绝热层常用的阻燃剂有含磷阻燃剂和卤锑阻燃剂。国内 J210-8 配方、D302 绝热层配方采用卤锑阻燃剂，J210-6、J421 配方采用含磷阻燃剂。

虽然阻燃剂主要在发动机点火后对绝热层起阻燃作用，但阻燃与成碳不无关系，国内比较典型的有关三氧化二锑和溴阻燃剂阻燃体系阻燃成碳机理的文章认为由于三元乙丙绝热层的分解温度高于溴阻燃剂的分解温度，所以受热时，溴阻燃剂首先分解放出 HBr，HBr 与绝热层表面的 Sb_2O_3 反应生成三溴化锑，而三溴化锑至少起到了以下三方面的作用^[4]：(1) 促进聚合物表面的成碳；(2) 稀释或隔断与氧的作用；(3) 降低聚合物表面的温度。由于至少这三方面的相互作用，致使其阻燃和成碳作用较为明显。含磷阻燃剂在热分解过程^[6]中，生成的磷酸可在聚合物表面形成一层覆盖膜；生成的聚偏磷酸则是强脱水剂，可使高分子材料脱水、炭化，形成炭化膜，有效降低烧蚀速度。

总之，阻燃剂的覆盖或隔离、降温、稀释、夺氢以及吸氧作用，最终导致绝热层形成不同炭化程度的炭化层，有效降低线烧蚀率。

根据国内现有的使用情况含磷阻燃剂绝热层比含卤绝热层密度低、环保、低特征（由于所用阻燃剂不含卤素，燃烧后发烟量少，且红外等特征性不明显），但烧蚀和结炭性能差，对烧蚀性能比较严酷的固体火箭发动机燃烧室防热，建议使用含卤-锑阻燃剂的绝热层配方体系。

2.1.3 功能填料

功能填料主要包括三种类型：纤维材料、树脂颗粒和陶瓷粉体。三种填料在绝热层中均有应用。纤维材料填料例如芳纶纤维，一般切成 3~5 mm，在三元乙丙绝热层中使用芳纶纤维对降低线烧蚀率起到明显的作用，国内湖北红星化学研究所、内蒙古合成化工研究所、西安长峰机电研究所^[4~5]均有加入芳纶纤维的绝热层配方应用于型号中，此外，湖北红星化学研究所石棉芳纶纤维绝热层体系也有应用；树脂颗粒填料主要为耐烧蚀酚醛树脂，例如硼酚醛树脂颗粒，加入配方后除了因为硼元素本身的阻燃作用，又因硼为缺电子元素，炼胶时剪断的带自由基的主体橡胶分子与缺电子的硼原子形成“均一络合物”，烧蚀宇航材料工艺 2009 年 第 2 期

后能够形成均匀致密的结碳层^[7]；陶瓷粉体主要为耐烧蚀的碳化物，西安长峰机电研究所采用的陶瓷粉体为某碳化物，在 1 000℃ 开始氧化，表面形成氧化物保护层，此过程中消耗氧使碳层得到了保护。碳化物在高达 2 700℃ 升华，高温熔融可以起高温“烧结”的作用，将炭化的炭层粘接起来。加入一定分数的陶瓷粉体线烧蚀率可由原来的 0.12~0.14 mm/s 降为 0.086~0.12 mm/s^[4]。

此外，由于烧蚀性能良好的绝热材料，应具有较高的质量损失吸热量（即有效烧蚀热高）， SiO_2 蒸发吸热量为 9.211 MJ/kg，单原子碳的升华吸热量为 50.934 MJ/kg，约为 SiO_2 的 5 倍，所以纳米碳粉也是很有发展前途的功能填料^[8]。

2.1.4 增黏树脂

增黏树脂主要有热塑性烷基酚醛树脂、非芳香族石油树脂、松香、古马隆树脂。例如西安长峰机电研究所^[4]采用某热塑性烷基酚醛树脂，加入三元乙丙橡胶中，起到了增黏、增塑、提高绝热层断裂伸长率的三重作用，并应用于型号产品中，西安交通大学高国新等采用非芳香族石油树脂取得明显增黏效果，内蒙古合成化工研究所采用自制的 DS-14 增黏剂研制成功 46-3 绝热层配方取得线烧蚀率为 0.04~0.07 mm/s 的结果。此外，采用甲基丙烯酸金属盐也能够收到提高增黏效果和拉伸强度的双重效果，西安长峰机电研究所在这方面的应用取得良好效果，为绝热层的增黏提供了一个新的思路^[4,9~10]。

2.1.5 增塑剂

增塑剂的加入，能够提高绝热层的混炼工艺性和耐低温性以及降低绝热层的硬度，固体火箭发动机一般要求耐 -40℃~60℃，常加入增塑剂 DOS 即能满足绝热层的耐低温性能，增塑剂的加入一般不超过 15 份，否则，易于迁移到绝热层表面，影响绝热层的界面粘接性能。

2.1.6 补强剂

三元乙丙橡胶绝热层采用的补强剂一般为 4# 气相 SiO_2 、沉淀法 SiO_2 ，后者价格便宜，混炼时环保，但制成的绝热层烧蚀性能一般，前者价格较贵，混炼时气相 SiO_2 易于造成粉尘污染，绝热层烧蚀性能良好，目前国内几个绝热层生产单位主要采用 4# 气相 SiO_2 。需要注意的是气相 SiO_2 的加入量过大，易于造成绝热层烧蚀性能下降。

2.2 粘贴工艺

2.2.1 胶黏剂

国内外统计数据表明，在失败的固体火箭发动机中，大多数都是由于界面脱粘造成的^[11]。三元乙丙橡胶绝热层材料虽然有很多优点，但是 EPDM 的自

粘性和互粘性都比较差,所以三元乙丙橡胶绝热层的界面粘接必须通过使用合适的胶黏剂来实现。

湖北红星化学研究所^[5,12]研制生产的 AS101 胶黏剂用于三元乙丙橡胶的粘接,EPDM 生片/EPDM 生片、EPDM 生片/EPDM 熟片、EPDM 生片/铝界面之间粘接扯离强度可达 3.0 MPa,而且工艺性能优良。涂胶后晾置 10~40 min,仍具有较高的初粘力,满足大型发动机的贴片和缠绕工艺要求,此外,AS101-1、AS101-4 为单组分胶黏剂,贮存期长,黏度易于调节,使用方便,其工艺性满足大型发动机贴片工艺要求。总之,AS101 胶黏剂层具有优良的韧性,能够承受扯离、剪切、剥离等多种应力作用,在发动机装药及工作过程中具有较高的可靠性。

黑龙江石化所生产的 J215 胶黏剂用于三元乙丙橡胶的粘接,采用 Chemlok205 作底涂液,未硫化橡胶与金属钢粘接,扯离强度可达 3.0 MPa 以上^[13]。此外,山东非金属材料研究所 IN-501 扯离强度可达 2.93 MPa,Chemlok238 扯离强度可达 2.56 MPa,Chemlok238 粘接强度较低,加之初粘力差,均不能满足要求;IN-501 虽然粘接强度较高,但为非橡胶型胶黏剂,与绝热层的匹配性差,耐老化性差,不被采用^[14~15]。

2.2.2 绝热层粘接硫化工艺

绝热层贴于发动机内壁,起隔热及耐燃气冲刷保护壳体的作用。贴壁浇注推进剂的发动机绝热层施工方法大部分采用手工贴片,直径较大的发动机操作人员可以进入壳体施工。但对于发动机燃烧室长径比较大、内型面复杂的采用手工贴片是无法实现的。

国内解决此类问题的方法为采用绝热层模压整体预成型,即首先将橡胶绝热材料按燃烧室壳体内型面设计尺寸和形状预压成型,然后粘贴于发动机壳体内。这样不仅解决了粘接工艺施工困难的问题,同时因为整体预成型的特点,避免了多层贴片、搭接贴片等工艺方法存在搭接缝的隐患,绝热层的完整性、可靠性大大提高。同时,根据需要绝热层预成型套筒可以分为生胶套筒和熟胶套筒,这两种途径国内都经过了发动机地面静止试验考核,试验效果良好^[14]。生胶预成型绝热套筒的优点是比较柔软,在加压硫化过程中,其尺寸形状在工装的保证下保持较好,且因生胶受热软化流动,绝热层可以完全充满发动机壳体腔,与壳体紧密粘接,同时生胶与胶黏剂同步硫化成型,效果理想;生胶预成型绝热套筒的缺点是预成型时脱模困难、高温时柔软容易撕裂。而熟胶套预成型绝热层型面尺寸易于保证,而且具有一定强度,容易脱模、不易撕裂。目前国内普遍应用底层和盖层相结合的方法,底层为生胶预成型绝热套筒,盖层为熟胶套预成型绝热层,气囊加压硫化的方式硫化。

2.3 烧蚀性能评价

目前固体火箭发动机的研制中,绝热层、衬层烧蚀率的准确测试是筛选烧蚀材料、控制耐烧蚀材料产品的重要手段,目前国内开展氧-乙炔烧蚀实验的单位有十多家如西安航天复合材料研究所、内蒙古合成化工研究所、西安长峰机电研究所、西北橡胶研究所等。采用的方法均为 GJB323A-96《烧蚀材料烧蚀试验方法》。然而目前各单位之间所测烧蚀率数据相差 15%~30%,甚至 50%。1996 年陕西电器研究所^[16]用标准试样对国内 9 家实验室进行检测,通过对测试数据进行方差分析。发现实验室之间数据相当分散,存在着显著的系统偏差,其中仅三家实验室对热流密度进行了测控,他们得出的结果系统误差则较小,认为除对烧蚀仪没有定期标定外,与有些实验室热流密度控制不当有密切关系。通过最小二乘法线推出回归方程可知热流密度与线烧蚀率成线性关系,在 3 000~4 250 kW/m²热流密度每增加 1 kW/m²,线烧蚀率增加 0.4 μm/s。因此,我们认为尚未开展热流密度测试的实验室应尽快建立该项测试,已经建立起此项目的实验室应定期进行热流密度的校核,以保证烧蚀率测试的准确性,使各实验室的测试数据具有真实性和可比性。

3 存在的问题和发展方向

3.1 存在的问题

目前国内开展短时间、温度高(3 500 K)、冲刷较严酷防热的单位较多,开展温度较低,时间较长 400 s(600 s)冲压发动机补燃室绝热层研究的单位较少;各研究单位交流少;对绝热层配方中功能填料的应用不够;绝热层的烧蚀机理研究不够;绝热层胶黏剂品种单一,且价格昂贵;绝热层粘贴采用可操作性好的机械化生产的单位少。

3.2 发展方向

寻找热导率低、成炭率高的功能填料,加强绝热层在短时间内烧蚀机理的研究,加强绝热层多层复合技术研究,加强低特征信号绝热层的研制,努力开展冲压发动机补燃室绝热层研究。随着航天技术的发展,对绝热层的耐烧蚀、耐冲刷提出越来越高的要求,同时要求绝热层与金属壳体、碳纤维复合壳体有很好的黏合性,与推进剂有很好的相容性。绝热层的问题关系到能否为高能推进剂的应用提供广阔的空间;能否提高发动机的质量比,进而提高发动机的比冲,延长发动机的运行时间。

参考文献

- 1 Clake B. Thermal insulation for rocket motors. US5821284

(下转第 24 页)