

液氧/煤油发动机涡轮泵密封材料的研制

解惠贞 崔红 郝志彪 李瑞珍 段建军

(西安航天复合材料研究所,西安 710025)

文 摘 通过预制体、复合工艺路线及参数的选择,进行了高压补燃液氧/煤油发动机涡轮泵用高性能C/C密封材料的研制,分析了预制体、复合工艺对材料性能的影响。结果表明,以针刺无纺布为预制体,进行CVD碳、树脂碳和沥青碳致密,最高热处理温度为2500,最终进行封孔处理所制备的C/C复合材料综合性能良好,其密度为 1.92 g/cm^3 ,开孔率0.06%,轴向压缩强度232 MPa,轴向弯曲强度158 MPa,肖氏硬度为77。该密封材料构件成功通过液氧/煤油发动机热试车考核,显示出了在该领域的应用前景。

关键词 C/C复合材料,密封材料,液氧/煤油发动机

Sealing Material Used in Turbine Pump of Liquid Oxygen/Kerosene Rocket Engine

Xie Huizhen Cui Hong Hao Zhibiao Li Ruizhen Duan Jianjun

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

Abstract In this paper, with the choice of preform, process route and parameter, a kind of high performance C/C sealing material used in turbine pump of liquid oxygen/kerosene engine, in which kerosene propellant burns efficiently by exerting high pressure oxygen, is studied. The effects preform and process on properties are analyzed. The results show that the material with the preform of needled non-woven cloth and the mixed matrix of CVD carbon, resin-based carbon and pitch-based carbon heat treated at 2500 and finally poreclosed possesses good overall properties with the density of 1.92 g/cm^3 , the porosity of opening pore of 0.06%, the axial compressive strength of 232 MPa, the axial flexural strength of 158 MPa and shore hardness of 77. A component made of this sealing material has successfully passed the static firing test and this shows good application prospects of this material in the field of rocket engine.

Key words C/C composite, Seal/Sealing material, Liquid oxygen/kerosene engine

1 前言

液体火箭发动机涡轮泵密封材料种类广泛,石墨是最常用的。美、日等国在石墨基质的基础上采取涂层、浸金属等方法提高涡轮泵用密封材料性能,

如浸镍石墨、镀 Cr_3WC 、 C_2O_3 石墨、喷涂 MoS_2 石墨等。液氧/煤油发动机由于需采用高压补燃措施,对涡轮泵密封材料提出了更高要求,要具有低开孔率、高强度、高硬度、耐冲击等特性。寻求更高性能的材

收稿日期:2005-05-18;修回日期:2005-06-21

基金项目:国家973基金资助项目(2006CB600902)

作者简介:解惠贞,1973年出生,硕士,主要从事C/C复合材料的研究与开发工作

料来满足使用要求是液氧/煤油发动机研制工作的关键之一。俄罗斯采用各向同性热解碳,其密度指标为 $1.80 \sim 2.10 \text{ g/cm}^3$ 。

目前我国在液氧/煤油发动机涡轮泵密封材料研究方面尚处于探索阶段,液体火箭发动机用高性能石墨密封材料尚不能完全满足液氧/煤油发动机密封材料的技术要求,石墨材料固有的脆性、裂纹敏感性等缺点使其在现有的技术条件下难以满足该技术要求。C/C复合材料具有石墨优异的热性能,同时相比于石墨更韧更强,具有耐磨、抗腐、高模、高强、热导率大、线膨胀系数小、自润滑等优点,且具有复合材料的可设计性,可根据使用环境对其进行设计,充分发挥材料性能优点,最大限度地满足使用要求,是高性能密封材料发展的方向。

C/C作为密封材料已在相当范围获得了应用,美国航空航天局可重复使用的空间运输系统(STS)

中的全重复使用轨道器的鼻锥包括分成三段的C/C复合材料T型密封片及分成三段的膨胀C/C密封,轨道器的机翼前缘含有22个C/C复合材料翼间密封片^[2];当今世界最长的远程客机A340-600也是用C/C制作后密封框^[3];美国的F22、F100、F119军机、法国的88型号和俄罗斯航空发动机已经采用C/C密封片;法国SEP公司将NOVELTEX针刺预制体进行CVD、树脂碳致密制作密封材料^[4];1979年美国航天飞机主发动机还通过更换高压液氧泵密封件为C/C复合密封件排除了故障^[5]。

本文采用C/C复合材料技术研制液氧/煤油发动机涡轮泵高性能密封材料。

2 实验

2.1 材料制备

采用整体碳毡、针刺无纬布预制体,经图1工艺流程,制备了4种C/C复合材料,具体工艺见表1。

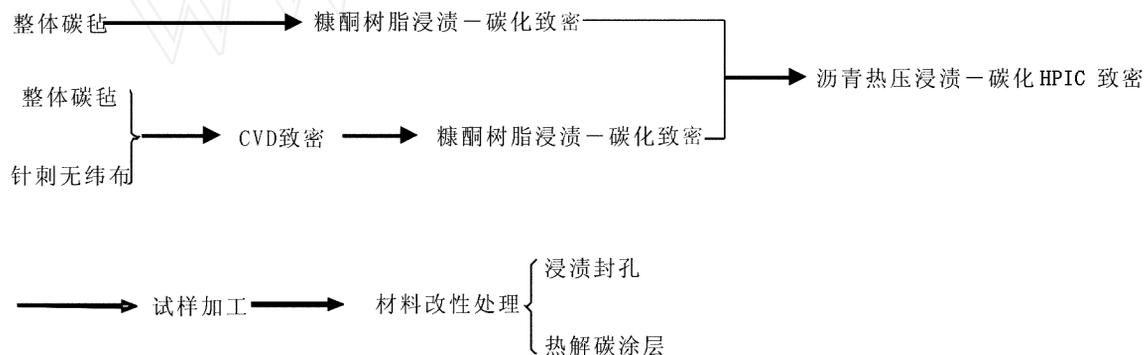


图1 工艺流程图

Fig 1 Flow chart of process

表1 四种材料的工艺

Tab 1 Process of four kinds of materials

材料编号	预制体	顺次增密的基体碳	热处理温度 /	改性处理途径
B-1	针刺无纬布	CVD碳,树脂碳,沥青碳	2500	封孔处理
Z-1	整体碳毡	CVD碳,树脂碳,沥青碳,	2500	封孔处理
Z-2	整体碳毡	CVD碳,树脂碳,沥青碳	2650	封孔处理
Z-3	整体碳毡	树脂碳,沥青碳	2650	封孔处理

2.2 性能表征

对所制备4种材料分别进行了密度、开孔率、轴向弯曲强度、轴向压缩强度、肖氏硬度、石墨化度几

种性能及结构参数的表征,并对弯曲试样断口进行了扫描电子显微观察与分析。其中密度、开孔率按GB1994—88进行测试;轴向压缩强度、轴向弯曲强

度按西安航天复合材料研究所标准 Q/Gb97—92 执行,压缩试样尺寸为 20 mm ×20 mm ×20 mm,弯曲试样尺寸为 55 mm ×10 mm ×4 mm,进行三点弯曲试验,跨距 40 mm;肖氏硬度可用毛坯及成品进行测试,所用仪器为山东掖县材料试验机厂生产的 HS-19 型肖氏硬度计;石墨化度用德国产的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪进行测试;扫描电子显微镜观察与分析在陕西省历史博物馆进行,所用仪器为荷兰产的 PHILIPS XL 20 型扫描电子显微镜。

3 结果与讨论

3.1 试验结果

表 2 列出了制备四种材料的性能,可以看出材料 B-1 的力学性能明显优于其他三种材料。选取 B-1 材料加工试验件进行液氧/煤油发动机台架试验,顺利通过了多次水试和多次 100 s 热试车考核,表明该材料密封性能良好,同时材料的力学性能也得到了检验。

表 2 四种材料的性能

Tab 2 Properties of four kinds of materials

材料编号	密度 /g·cm ⁻³	开孔率 /%	肖氏硬度	轴向压缩强度 /MPa	轴向弯曲强度 /MPa	石墨化度 /%
B-1	1.92	0.06	77	232	158	69
Z-1	1.93	0.05	70	175	84	72
Z-2	2.00	0.14	39	131	64	84
Z-3	1.97	0.15	34	83	43	87
M213TF 石墨 ^[6]	1.92	1.8	70~95	125	50	
法国石墨 ^[6]	1.90~1.98	2.5~7.0	70~75			

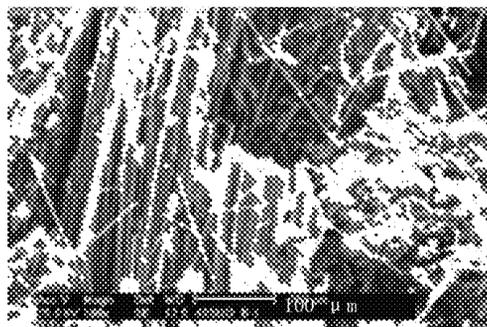
从表 1 和表 2 还可看出,制备材料所用预制体、基体、热处理温度任一参数的变化,都导致了材料性能的差别。

3.2 预制体对材料性能的影响

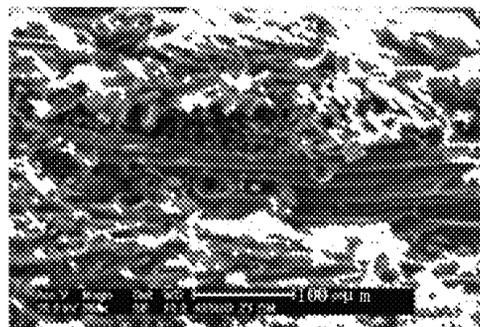
B-1、Z-1 两种材料是用尺寸基本相同的针刺无纺布与整体碳毡预制体,同批制备,其工艺相同。从表 2 可以看出,B-1、Z-1 的密度、开孔率等性能差别不大,而强度差别明显,Z-1 轴向压缩强度、轴向弯曲强度分别为 175 MPa、84 MPa,而 B-1 轴向压缩强度、轴向弯曲强度分别为 232 MPa、158 MPa,

两者强度的差别是由预制体结构的不同所引起的。

针刺无纺布较整体碳毡,轴向纤维含量高,两种预制体结构材料比较见图 2。可以看出,当材料受载荷时,Z-1 中整体毡层间界面是整个结构中的薄弱环节,断裂多在该处发生,使强度降低;而 B-1 预制体层间结合强度高,弯曲强度得以提高,且其中 Z 向纤维含量高,材料剪切强度提高,使得与之密切相关的压缩强度得以提高。从图 2 还可看出,B-1 结构组织细密。



(a) 针刺无纺布



(b) 整体碳毡

图 2 不同预制体结构材料比较

Fig 2 Structure of different preform materials

针刺无纺布预制体是一种孔隙分布较均匀、气体扩散通道多的细密结构,相比于粗大结构单元易于实现 CVI 均匀致密,获得良好的 CVI 基体碳,对性能也会产生一定的影响。图 3 为四种材料的弯曲断口扫描电子显微结构,可以看出 Z-1、Z-2 中单根碳纤维被拔出后在热解碳中留下的孔洞仍然保持着碳纤维原来的形状;层状环绕碳纤维的基体碳层间界面呈光滑状,而 B-1 中呈层状环绕碳纤维的基体碳层间界面粗糙,这与文献 [7] 中描述的光滑层、粗糙层的特点一致,说明光滑层结构热解碳未发

生塑性变形,其与碳纤维及其相互间界面的结合是一种弱结合或没有实际结合的伪结合;粗糙层结构中单根碳纤维被拔出后在热解碳中留下的孔洞塌陷,不再保持碳纤维原来的形状,粗糙层结构热解碳/热解碳界面呈鳞片状,表明材料破坏时粗糙层结构热解碳发生了明显的塑性变形,因此光滑层热解碳结构韧性差,容易发生脆性断裂,粗糙层热解碳结构具有一定的柔韧性,破坏时则可以吸收更多的能量,使材料抗破坏能力提高,从图 3(a)就可看出, B-1 材料表现出明显的假塑性断裂特征。

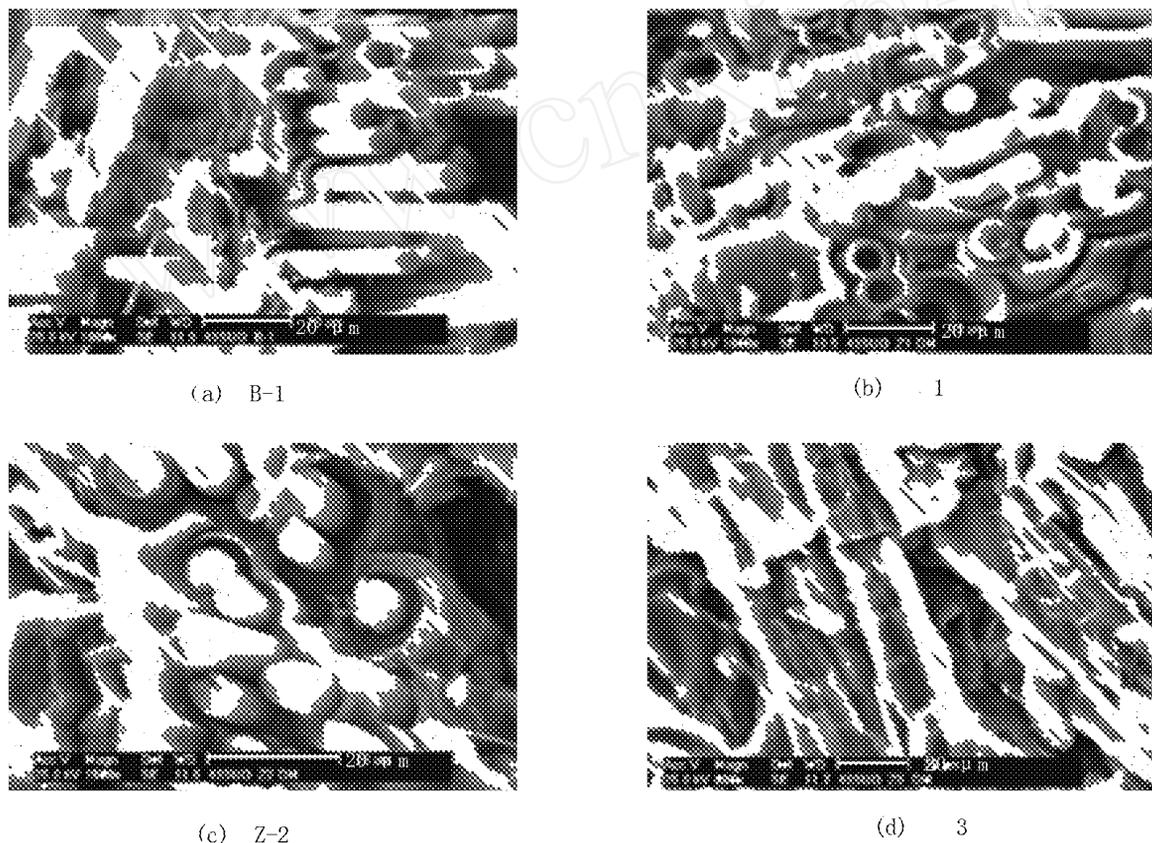


图 3 弯曲断口扫描电子显微结构

Fig 3 Scanning electron microstructure of bending fracture

此外,NOVOL TEX 针刺预制体结构还具有以下特点^[4,8]:沿平面内任何部位的纤维密度均为恒量;该结构引入轴向纤维,剪切强度提高,几何形状与尺寸适应性大,适于制作截面很薄的部位,SEP 用该结构所制作的最薄的薄壁出口锥仅 1 mm 厚,以上各方面特点决定该结构材料适于用作薄的密封环。

3.3 基体碳的选择及其对复合材料性能的影响

基体碳中,树脂碳具有硬度高、开孔率低、气液不透性等特点,适于用作密封材料,但密度低、自身无润滑性;CVD 碳综合性能好,真密度高,也是摩擦、不可渗透基体的选择^[9],但单一的 CVD 致密中因“瓶颈”效应不易制得高密度材料;沥青碳力学性

能不如 CVD 碳与树脂碳,但沥青产碳率高,尤其是在高压作用下,如在 100 MPa 压力下沥青产碳率高达 90%,在增密后期可有效提高致密效率。实验中通过 CVD 碳、树脂碳或沥青碳 HPI C 混合工艺,来实现有效增密;同时可发挥各种基体碳性能优点,展现复合效应,有效提高材料最终性能。

所制备材料中 Z-2、Z-3 基体不同,Z-2 是先 CVD 致密、再树脂浸渍-碳化致密、最后沥青 HPI C 致密,Z-3 则是直接进行树脂浸渍-碳化致密,再沥青 HPI C 致密。从表 2 可知,Z-2、Z-3 两者密度都较高,说明了混合工艺的致密效果;实验中在四种材料到达一定密度后,进行了沥青 HPI C,表 3 列出了 Z-3 制备中纯树脂碳基坯体进行沥青 HPI C 的增密效果,可以看出纯树脂碳基坯体密度已较高 (1.72 g/cm^3),一次沥青 HPI C 后密度增长率高达 8.7%,中间进行 1300 充分碳化处理,再进行一个周期沥青 HPI C,密度增长率还高达 4.8%,说明沥青 HPI C 工艺在致密后期能有效增密。

表 3 纯树脂碳基坯体进行沥青 HPI C 的增密效果
Tab 3 Effect of growth rate of density of carbon fiber/glassy carbon densified by HPI C of pitch

坯体	密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	密度增长率 / %
纯树脂碳基坯体	1.72	
1 次沥青 HPI C 后	1.87	8.7
2 次沥青 HPI C 后	1.96	4.8

从表 2 还可以看出,Z-2、Z-3 两种材料强度差别较大,这是由基体特性不同所造成的。如图 3 (d) Z-3 弯曲断口所示,Z-3 不仅表现出纤维拔出断裂特征,且基体碳多处脆性破坏,这一方面由于基体树脂碳自身强度低,不如 CVD 碳;另一方面树脂碳与碳纤维粘结性差使得界面结合强度低,有研究表明,CVD 碳与碳纤维的结合力要比树脂碳、沥青碳与碳纤维的结合力高得多。因此无论从树脂碳自身强度还是与碳纤维的界面结合强度讲,树脂碳基体都不如 CVD 碳与树脂碳混合基体,从而对材料破坏方式产生影响,使复合材料 Z-3 弯曲、压缩强度降低。

3.4 热处理温度对复合材料性能的影响

从表 1、表 2 可以看出,Z-2 密度较高,是因为热处理温度高,材料石墨化转变相对完全,石墨化后材料结构趋向于有序排列的石墨晶体结构,真密度提高;且孔隙结构发生变化,部分闭孔转变为开孔,提高了开孔率,有利于进一步增密,从而提高材料的最终密度。

Z-1 的肖氏硬度大大高于 Z-2,文献 [10] 中指出,热处理温度越高,材料硬度越低,热处理温度是影响材料肖氏硬度的最重要因素。在肖氏硬度试验中,试样表面被压部位周围被认为承受拉伸变形,被压部位几乎完全承受压缩^[11],热处理温度提高,材料石墨化转变相对完全,石墨化转变后层间范德华力结合,受压容易变形,硬度降低;且在拉应力和压应力的综合作用下,层间会产生滑移,进一步使硬度降低。

Z-1 热处理温度低,强度较高。许多研究表明,随热处理温度升高,材料的强度逐渐增大,达到一极值后强度又开始随热处理温度升高而降低,这是因为热处理过程中热应力使得纤维/基体界面结合发生变化,由强到弱,而对于 C/C 复合材料而言,界面强度太高,容易发生脆性断裂;界面强度太低,材料破坏时容易发生纤维束的拔出,载荷不能有效地传递给纤维,不能充分发挥纤维的增强作用,因此只有获得适中的界面结合强度,材料破坏时,裂纹能产生分支,吸收更多的能量,材料韧性和强度才能提高。从图 3 (b) 和 (c) 可以看出,Z-1 和 Z-2 的断裂模式具有一定的差别,材料 Z-1 破坏路径大,破坏时消耗的能量多,表现出的强度高。

作为密封材料而言,石墨化处理可提高材料的化学稳定性、润滑性、耐磨性等,但石墨化程度太高,C/C 复合材料的弯曲强度、硬度等力学性能会降低,在研究中需优化热处理温度。

3.5 材料最终改性处理效果分析

C/C 复合材料的制造工艺特点,决定了坯体内会残存有大量气孔。气孔的存在会影响最终制品的致密性和力学性能,从而限制进一步的应用。对于密封材料,开孔气孔的存在尤其会影响材料的渗透率,因此有必要进行最终封孔,减小制品的透气性,

同时还可增加致密性和力学性能。

采用热解碳致密碳素材料,可降低碳素材料的透气性(氮吸附,由 $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ 降低到 $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$,并降低碳素材料的反应能力^[12]),适于对密封材料进行处理;另一方面传统石墨密封材料最终通常通过浸渍途径进行封孔。

试样加工后,对于含有 CVD 碳、树脂碳、沥青碳混合基体的 B - 1、Z - 1、Z - 2 材料,考虑到含有 CVD 碳网,可降低线膨胀系数的影响,进行了热解碳涂层处理,实验结果得到无剥落、粘结良好的涂层,但材料的肖氏硬度改善不大,见表 4 三种 C/C 复合材料热解碳涂层处理前后肖氏硬度比较,这可能与沉积温度高于树脂、沥青碳化温度有关,且处理效果受炉子结构、装炉方式等工艺因素影响较大,较难控制,因此最终对四种材料在密度较高 ($> 1.92 \text{ g/cm}^3$)、开孔率在 2% 左右时进行了浸渍封孔处理,有效降低了开孔率(表 2)。B - 1、Z - 1 较 Z - 2、Z - 3 开孔率低,是因为 B - 1、Z - 1 两种材料最终进行了两个周期的浸渍处理,使最终开孔率分别降低为 0.06%、0.05%。

表 4 三种 C/C 复合材料热解碳涂层处理前后肖氏硬度比较

Tab 4 HS of three kinds of C/C composites coated with pyrolytic carbon

材料	处理前	处理后	
B - 1	74	72	73
Z - 1	68	66	63
Z - 2	42	55	58

4 结论

(1)以针刺无纬布为预制体,进行 CVD 碳、树脂碳和沥青碳致密,最高热处理温度为 2 500,最终进行封孔处理所制备的 C/C 复合材料综合性能良好,其密度为 1.92 g/cm^3 ,开孔率 0.06%,轴向压缩强度 232 MPa,轴向弯曲强度 158 MPa,肖氏硬度

为 77,弯曲断口呈明显的假塑性断裂模式,且其组织结构适于用作密封材料,该材料密封件成功通过液氧、煤油发动机热试车考核,材料的密封性能、力学性能得到检验,显示出了其在该领域的应用前景。

(2)预制体、基体、热处理温度对 C/C 复合材料性能均有影响,其中针刺无纬布预制体较整体毡轴向纤维含量高,材料强度高,且有利于获得粗糙层 CVD 碳;基体 CVD 碳与树脂碳组合的力学性能优于树脂碳基体;最终对材料进行封孔处理,可大大改善材料的密封特性。

参考文献

- 1 各向同性热解石墨技术条件. 国外航空发动机用标准. TY 6 - 02 - 595 - 85
- 2 Schmidt D, Davidson K, Theibert L S. Unique application of C/C composites. SAMPE, 1999; 35(3): 27 ~ 39
- 3 廖勋鸿,廖名华,王鑫秀. C/C 复合材料在火箭发动机和飞机上的应用. 碳素, 2002; (3): 11 ~ 13
- 4 NOVOLTEX textures for thermal structure materials. AIAA 1991 - 84
- 5 张宗美主编. 航天故障手册. 北京: 宇航出版社, 1994: 391 ~ 398
- 6 赵吉存,周伟,孙琼. 浅谈碳石墨制品在部分装备方面的应用. 见: 第 18 届碳 - 石墨材料学术会论文集, 2000: 41 ~ 46
- 7 张福琴等. C/C 复合材料断口热解碳及其界面形貌 SEM 分析. 碳素技术, 2003; (6): 33 ~ 36
- 8 Testing of NOVOLTEXTM 3 - D C/C integral throat and exit cones (ITEC_s). AIAA 88 - 3361
- 9 Donald L, Schmidt D. Evolution of carbon - carbon composites. SAMPE, 1996; 32(4): 44 ~ 45
- 10 解惠贞. 高密度 C/C 密封材料研究. 西安航天复合材料研究所硕士论文, 2003: 37 ~ 39
- 11 Tatsuo Qku. Relation between the strength and vickers hardness of some nuclear graphite. Carbon, 1974; 12(4): 477 ~ 479
- 12 费阿尔柯夫 A C 著, 杨耿志译. 碳 - 石墨材料. 哈尔滨电碳研究所, 1987: 119 ~ 120

(编辑 任涛)