

固液捆绑火箭热振防护涂层及其防热性能评价

胡 励¹, 王立扬¹, 宋 佳¹, 郝俊杰¹, 王和平², 李程刚¹, 郭芳威³, 张 醒¹, 王春林¹

(1. 上海宇航系统工程研究所, 上海 201109; 2. 上海航天技术研究院, 上海 200240;

3. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘 要: 固液捆绑火箭的高温喷焰、固体粒子冲蚀和随机振动相互耦合, 对火箭尾部结构造成恶劣的“热振”环境。本文自主研发一种短切碳纤维增强甲基硅橡胶复合烧蚀涂层用于抵抗热振环境。首先, 通过廉价的甲基硅橡胶取代昂贵的苯基硅橡胶作为成膜剂从而较大程度降低成本; 其次, 采用 60% 孔隙率和 80 MPa 抗压强度的氧化锆陶瓷微球补强隔热层, 引入高比表面积的螺旋状陶瓷纤维强化增韧烧蚀层, 利用近红外波段发射率为 0.85 的 MoSi_2 弥合辐射层的裂纹。经地面热振试验对比分析显示, 提出的热振涂层试片背温较主流烧蚀涂层降低约 45 °C, 质量烧蚀率降低约 38.5%, 经过长征六号甲运载火箭的首飞试验验证, 该热振涂层具有良好的热振防护性能。

关键词: 固液捆绑火箭; 热防护材料; 烧蚀涂层; 地面热试验

中图分类号: V 421.4; TB 35 文献标志码: A

DOI: 10.19328/j.cnki.2096-8655.2022.05.003

A New Thermal-Vibration Resistant Coating for Solid Strap-on Launch Vehicles and Its Thermal Performance Evaluation

HU Li¹, WANG Liyang¹, SONG Jia¹, HAO Junjie¹, WANG Heping², LI Chenggang¹,

GUO Fangwei³, ZHANG Xing¹, WANG Chunlin¹

(1. Shanghai Aerospace System Engineering Institute, Shanghai 201109, China;

2. Shanghai Academy of Spaceflight Technology, Shanghai 201109, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: In order to resist to the severe thermal-vibration environment caused by the coupling of high-temperature flame, solid particle erosion, and random vibration of solid-liquid bundled launch vehicle, a new short carbon fiber reinforced methyl silicon rubber composite ablative coating is developed in this paper. First, the expensive phenyl silicone rubber is replaced with the cheaper methyl silicone rubber as the film-forming agent, by which the cost is greatly reduced. Then, zirconia ceramic microspheres with 60% porosity and 80 MPa compressive strength are filled in to reinforce the insulated layer, spiral ceramic fibers with high specific surface area are introduced to strengthen and toughen the ablative layer, and MoSi_2 with the emissivity of 0.85 in the near-infrared band is used to heal the cracks in the radiant layer. Finally, thermal-vibration ground tests are carried out and analyzed. The results show that, compared with the mainstream ablative coatings, the back temperature of the developed thermal-vibration resistant coating is at least 45 °C lower, and the mass ablation rate is reduced by about 38.5%. The thermal-vibration resistant coating is applied to the Long March 6A rocket, and the successfully first flight verifies its good thermal-vibration protection performance.

Key words: solid-liquid bundled launch vehicle; thermal protection material; ablative coating; ground heating test

收稿日期: 2022-06-30; 修回日期: 2022-09-04

基金项目: 国家自然科学基金(12172229、11902201)

作者简介: 胡 励(1985—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为飞行器结构设计、热防护及数值模拟。

通信作者: 郭芳威(1984—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为高温陶瓷材料及制备技术。

0 引言

在我国首款固液捆绑运载火箭研制中,大推力液氧/煤油发动机产生的高温喷焰、固体助推器产生的携带高温粒子的喷焰、固液发动机引起的随机振动三者相互耦合,对火箭尾部造成严酷的“热振”环境^[1-3]。目前我国新一代运载火箭的防热手段主要采用短切纤维增强硅橡胶基类烧蚀涂层,例如航天科技一院 703 所的 TR40/41 涂层^[4-5]、航天科工四院 7419 厂的 TI552/554 涂层、西北工业大学的 EPDM 隔热材料等^[6]。这些涂层目前主要用于静态热环境或者气动热环境的防护,对于热振环境尚未开展专题研究或试验。由于价格昂贵,对箭体结构表面进行大面积防护时,经济成本制约了其应用,所以为我国首款固液捆绑运载火箭针对性研发一种低成本的热振防护涂层将具有明显且急迫的实现意义。

热振环境下,高温喷焰的辐射对涂层体烧蚀的影响明显,随机振动则加剧涂层的面烧蚀和剥蚀^[7-8]。面烧蚀理论注重材料表面氧化反应机理,对材料微结构及体烧蚀机制考虑较少^[9-10],基于分子动力学的烧蚀理论侧重从原子级别研究材料热解机理^[11],体烧蚀理论将烧蚀材料描述为完好层、热解层和碳化层,并分别研究传热传质行为^[12]。最近的烧蚀材料研究集中于观察碳沉积^[13-16]和热膨胀^[17-18]现象,集中于解释密度、孔隙压力^[19-21]和孔隙尺寸^[22-25]等对材料热致破坏行为等方面。上述研究均未涉及材料在热、振动耦合条件下的热响应机理,所以运载火箭工程研制仍依赖地面热振试验来设计、验证和评价防热材料的防热性能。

本文聚焦我国首款固液捆绑火箭的热振防护问题,提出一种短切碳纤维增强甲基硅橡胶复合烧蚀涂层(SR107 热振涂层)的设计方案,基于限价设计思路,通过廉价的甲基硅橡胶取代昂贵的苯基硅

橡胶作为成膜剂从而可较大程度降低成本,并采用 60% 孔隙率和 80 MPa 抗压强度的氧化锆陶瓷微球补强隔热层,引入高比表面积的螺旋状陶瓷纤维强化增韧烧蚀层,利用近红外波段发射率为 0.85 的 MoSi_2 弥合外层辐射层裂纹。通过与目前主要的几款防热涂层产品的地面热振试验结果对比,这种设计方案的合理性、有效性得到验证,而且经过长征六号甲运载火箭的首飞试验,SR107 热振涂层的防热性能、工艺水平和成本优势得到了进一步验证。

1 SR107 热振涂层的设计原理

SR107 热振涂层是一种短切碳纤维增强有机硅橡胶复合材料,为了较大幅度地降低涂层的成本,提出由廉价的甲基硅橡胶取代昂贵的苯基硅橡胶作为成膜剂。为了弥补甲基硅橡胶耐热温度的不足,设计多种功能填料对涂层进行补强,试验结果表明这样的限价设计思路是合理可行的。

为了兼具高温耐烧蚀性能和抵抗振动的强度性能,SR107 热振涂层设计为 3 层复合的结构形式,即表层是小于 1 mm 的辐射层,符合热反射、吸收和发射的散热原理;中间层是 2~3 mm 的烧蚀层,通过有机物热解反应耗散热能;内层是 3~6 mm 的隔热层,以低热导率延缓热扩散效应。

上述 3 层材料由内向外依次喷涂于箭体结构表面,室温固化后形成完整的 SR107 热振涂层,如图 1(a)所示。自辐射层和烧蚀层的主要功能填料与高温熔融的甲基硅橡胶发生交联反应,逐渐形成片层状薄壳,如图 1(b)和图 1(c)所示。这种片层状薄壳的功能是:① 薄壳形成的过程可以消耗一部分净入热流;② 薄壳可以作为遮挡层阻隔辐射热流向内扩散;③ 部分烧蚀残骸受薄壳的牵制作用而不能轻易散落;④ 薄壳一旦剥落可以带走一部分热量而起到散热作用。

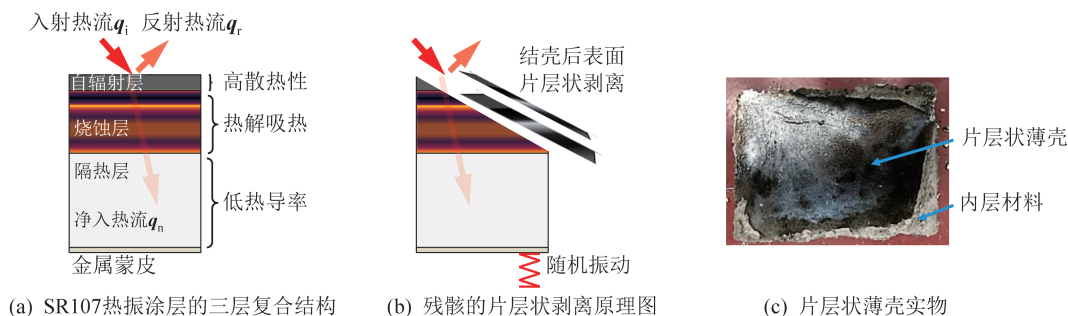


图 1 SR107 热振涂层的 3 层复合结构及其抗热振原理

Fig. 1 Three layered structure of the SR107 thermal-vibration coating and its function mechanism

氧化钇稳定的氧化锆陶瓷微球是隔热层的核心功能填料,它的微结构如图2(a)和图2(b)所示。微球的压汞仪孔隙率接近60%,其中封闭的空气能有效阻断固体导热和阻隔辐射热流。微球的抗压强度约80 MPa,能使隔热层在经历机械搅拌和高压喷涂等工序后仍保持结构完整性。微球在527 K的热导率接近0.05 W/(m·K),能明显提高隔热层在高温下隔热性能的稳定性。陶瓷螺旋纤维是烧蚀层增韧相,利用纤维的螺旋结构与高比表面积特性提高纤维

填料与成膜剂的界面结合力,与短切碳纤维等填料共同形成穿插嵌套的网络结构,如图2(c)所示,较大程度地提高烧蚀层的耐热抗振性能。利用具有高发射率的 MoSi_2 作填料制备自辐射涂层,能辐射表面绝大部分红外波段的热能。高温烧蚀后,自辐射层表面具有致密的 SiO_2 氧化膜,利用 SiB_6 作陶瓷增强相,能在高温下形成无定型硼硅酸盐玻璃,进一步提高氧化膜的润湿性和裂纹弥合能力,从而抑制表面氧气扩散、减缓烧蚀量,如图2(d)所示。

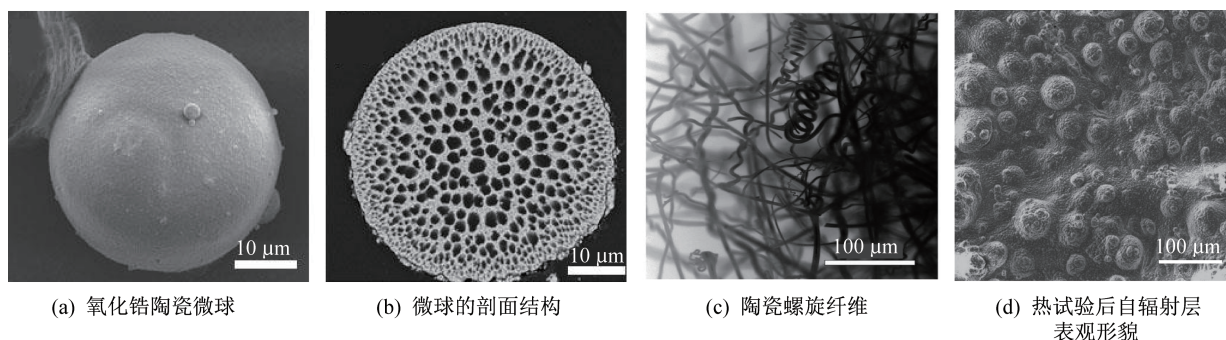


图2 SR107热振涂层的核心功能填料及其微观形貌

Fig. 2 Core functional fillings and their micromorphology of the SR107 thermal-vibration coating

2 热振试验

通过地面热振试验对SR107的防热性能进行考核和评价。选择3组不同设计原理的烧蚀防热试片进行对照试验,3组热振试片的设计状态见表1。

试片的铝合金基板尺寸为205 mm×155 mm,工艺人员按照Q/RJ678标准的要求喷涂制备防热试片,每组试片数量为5片,其中厚度设计中标记的“4+2+1”是指从内向外依次是4 mm隔热层、2 mm烧蚀层和1 mm(自)辐射层,其他以此类推。

表1 3组热振试片的设计状态

Tab. 1 Design states of the three groups of thermal-vibration test samples

试片组别	材料体系	使用场合	厚度设计	平均面密度/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$)
TR40/41	短切玻璃纤维/苯基硅橡胶	CZ-5、CZ-7等火箭	3+3+0	6.28
SRS	短切玻璃纤维/甲基硅橡胶	某战术武器领域	4+2+1	6.53
SR107	短切碳纤维/甲基硅橡胶	CZ-6A固液捆绑火箭	4+2+1	6.32

热振试验的测试设备包括激振器、振动台、石英灯加热器、防热涂层试片及相关控制测量系统等,如图3所示。其中激振器为苏州测试仪器股份有限公司生产的MAV-3-6000H,最大激振力为58.8 kN,最大加速度为30 g,最大载荷为500 kg。其工作频率范围为5~2 000 Hz。石英灯加热器可在800 kW/m^2 的最大热流下正常工作,其测试误差为±4%。试片背面粘贴5个K型热电偶监测升温情况,其中1个用于监测空气温度。

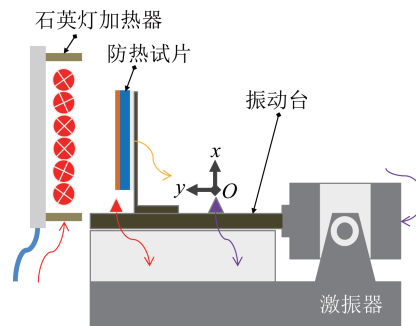


图3 热振试验设备布局

Fig. 3 Thermal-vibration equipment layout

热振试验的试验条件取自固体助推器发动机舱侧壁热振环境的仿真结果,其中热流条件的峰值为 418 kW/m^2 ,实际加热时间为 175 s ,随机振动条件见表 2。热振试验将上述 2 种条件组合起来,在统一的时序控制下开展试验,如图 4 所示。

表 2 热振试验的随机振动试验条件

Tab. 2 Random vibration test conditions of the thermal-vibration tests

频率/Hz	功率谱密度/($\text{g}^2 \cdot \text{Hz}^{-1}$)	总均方根加速度/g
20~100	3 dB/oct	25.6
100~250	0.10	
250~350	0.50	
350~1 500	0.20	
1 500~2 000	-6 dB/oct	

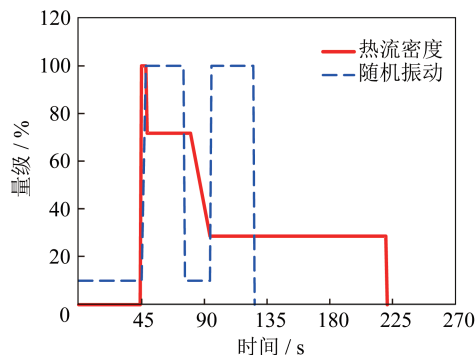


图 4 热振试验的试验条件

Fig. 4 Thermal-vibration test conditions

3 试验及结果分析

3.1 隔热效果分析

隔热试片的热振试验温升曲线如图 5 所示,各试片的温度数据取 5 次试验数据的平均值。热振试验的前 45 s 为激振器的预振段,热流条件尚未加载;第 45~75 s 为第 1 个热振加载段,3 组试片的隔热性能无明显差异;第 95~125 s 为第 2 个热振加载段,TR40/41 试片的隔热性能略显优势;第 150 s 以后的低热流持续加载段,3 组试片的隔热性能出现较大差异:① SR107 试片较好的隔热裕度,随着热流密度的降低呈现减缓的升温趋势;② TR40/41 试片和 SRS 试片的隔热裕度不足,背面温度迅速上升。最终,SR107 试片的背温为 250°C ,TR40/41 隔热涂层的背温为 295°C ,SRS 隔热涂层的背温为 325°C ,如图 5 所示。另外,SR107 试片背面 4 处温度测点的

温升曲线一致性较好,试片不同位置的热传导规律一致,说明试片的喷涂工艺稳定,如图 6 所示。

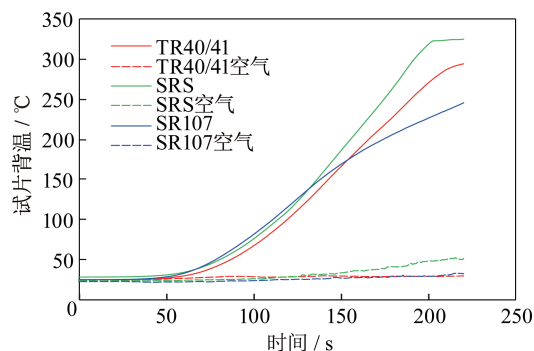


图 5 3 组隔热试片的热振试验温升曲线

Fig. 5 Temperature curves of the thermal-vibration tests for three coating samples

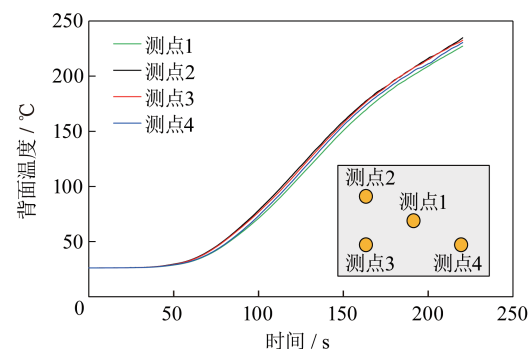
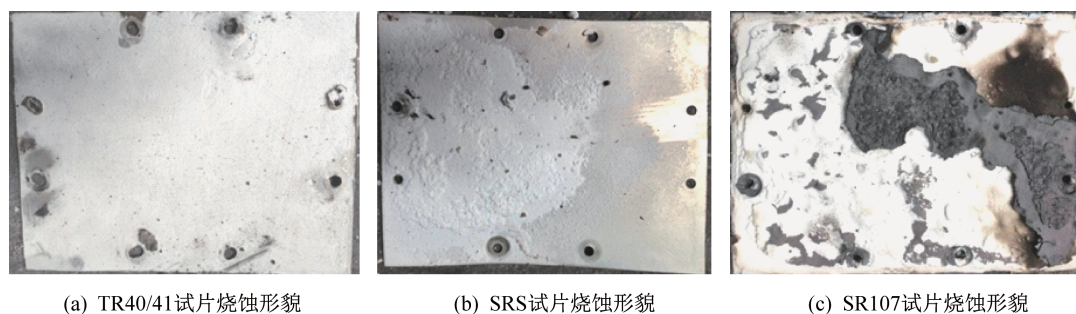


图 6 SR107 试片热振试验背温升曲线

Fig. 6 Back temperature curves of the SR107 coating samples in the thermal-vibration tests

3.2 烧蚀率和烧蚀形貌

3 组隔热涂层试片的烧蚀形貌如图 7 所示,其中 TR40/41 试片经过热振试验后隔热材料完全消耗殆尽,露出大面积金属基板,残骸呈白色粉末状氧化物。SRS 试片存留约 0.5 mm 的隔热层,质量烧蚀率约为 92.8% ,局部露出铝合金基板,残骸同样为白色粉末状氧化物。SR107 试片存留约 3 mm 的隔热层,质量烧蚀率约为 57.1% ,且表面形成了具有一定柔韧度和强度的片层状薄壳。热振试验结果表明,SR107 热振涂层的设计方案可以有效降低质量烧蚀率。相比玻璃纤维,碳纤维的抗氧化性能较弱,通过有机物浸渍方法将 SiC 颗粒附着在碳纤维表面,可以提高碳纤维的抗氧化性能。但是,SR107 热振涂层中的碳纤维能够更有效地促进碳化层的形成,而且作为骨架可使碳化层更加牢固,从而更加有效地抵抗热振剥蚀效应。



(a) TR40/41试片烧蚀形貌

(b) SRS试片烧蚀形貌

(c) SR107试片烧蚀形貌

图7 热振试验后3组试片的典型烧蚀形貌

Fig. 7 Typical ablation morphology of three groups of coating samples after thermal-vibration tests

3.3 飞行遥测数据和残骸分析

SR107热振涂层作为长征六号甲运载火箭的主要防热方案,其固体助推器发动机舱的内壁温度飞行遥测数据如图8所示,由图可见内壁温度不超过 100°C 。根据现场勘查,固体助推器发动机舱外壁的SR107热振涂层在远离芯级发动机的区域仍保留完好,而靠近芯级发动机区域发生约 $1\sim 2\text{ mm}$ 的烧蚀剥离,其烧蚀残骸形貌与热振试验结果吻合,如图9所示,证明SR107热振涂层发挥了预期作用。

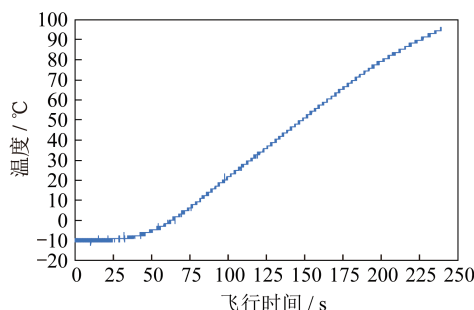


图8 发动机舱内壁温度飞行遥测数据

Fig. 8 Flight telemetry data of the inner wall temperature of the booster structure of Y1 rocket



图9 助推器落区的防热结构残骸形貌

Fig. 9 Debris morphology of SR107 coated structure in the booster landing area

4 结束语

本文提出的SR107热振涂层,通过廉价的甲基硅橡胶取代昂贵的苯基硅橡胶作为成膜剂从而较大程度地降低材料成本,通过3种关键的功能填料弥补了成膜剂耐热温度不足的缺陷。其中60%孔隙率和80 MPa抗压强度的氧化锆陶瓷微球强化了隔热层性能,高比表面积螺旋状陶瓷纤维强化了烧蚀层性能, MoSi_2 的引入在提高红外波段发射率的同时还能弥合自辐射层的表面裂纹,进一步提升了抗热振性能。与行业主流的TR40/41烧蚀涂层、SRS烧蚀涂层等的热振试验结果对比显示,SR107热振涂层的背温至少降低了 45°C ,质量烧蚀率降低了约38.5%,经过长征六号甲运载火箭的首飞试验,SR107热振涂层的防热性能、工艺水平和成本优势得到了进一步验证。

参考文献

- [1] 杨帆,王平阳,包轶颖,等.二级火箭喷流对底部热环境影响的数值模拟[J].上海航天(中英文),2009,26(5):46-51.
- [2] 王金明,翟师慧.舱段结构热振耦合环境下仿真分析[J].上海航天(中英文),2020,37(3):126-132.
- [3] 吴云峰,熊宴斌,吴俊峰.运载火箭尾段底板表面凸起物热响应研究[J].强度与环境,2015,42(1):31-39.
- [4] 郭朝邦,李文杰.高超声速飞行器结构材料与热防护系统[J].飞航导弹,2010,40(4):88-94.
- [5] 航天材料与工艺研究所.新材料、新工艺助力长征七号首飞[J].军民两用技术与产品:新材料与新工艺,2016,28(13):28.
- [6] 王书贤,李江,蔡霞.气相环境下EPDM绝热材料双区体烧蚀模型[J].推进技术,2016,37(2):378-385.
- [7] HENDERSON J B, WIECEK T E. A mathematical model to predict the thermal response of decomposing, expanding polymer composites [J]. J Compos Mater,

- 1987, 21(4):373-393.
- [8] SHI S B, LI L J, LIANG J, et al. Surface and volumetric ablation behaviors of SiFRP composites at high heating rates for thermal protection applications [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 102: 1190-1198.
- [9] VENKATACHARI B S, CHENG G, KOOMULLIL R. Uncertainty analysis of surface ablation [C]// Palo Alto. Orlando: 47th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition. 2009: 0261.
- [10] POOVATHINGAL S, STERN E C, NOMPILIS I, et al. Nonequilibrium flow through porous thermal protection materials Part II: Oxidation and pyrolysis [J]. *J Comput Phys*, 2019, 380: 427-441.
- [11] HARPALE A, SAWANT S, KUMAR R, et al. Ablative thermal protection systems: pyrolysis modeling by scale-bridging molecular dynamics [J]. *Carbon*, 2018, 130: 315-324.
- [12] LI W J, HUANG H M, XU X L, et al. A new mechanism of surface ablation of charring materials for a vehicle during reentry [J]. *Appl Therm Eng*, 2016, 106: 838-849.
- [13] WANG S, ZHENG Z S. Discrete element method for high-temperature spread in compacted powder systems [J]. *Particuology*, 2017, 31: 49-53.
- [14] VALDE'S-PARADA F J, ROMERO-PAREDES H, ESPINOSA-PAREDES G. Numerical simulation of a tubular solar reactor for methane cracking [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36: 3354-3363.
- [15] CURRY D M, TILLIAN D J. Apollo thermal protection system revisited [C]// 2006 National Space & Missile Materials Symposium. [S. L.]: NASA, 2006: 26-30.
- [16] AYASOUFI A, RAHMANI R K, CHENG G, et al. Numerical simulation of ablation for reentry vehicles [C]// 9th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference. [S. L.]: AIAA/ASME, 2006: 2908.
- [17] RUSSELL G W. Analytic modeling and experimental validation of intumescent behavior of charring heat shield materials [D]. Huntsville: The University of Alabama in Huntsville, 2002.
- [18] SHI S B, LI L J, LIANG J, et al. Surface and volumetric ablation behaviors of SiFRP composites at high heating rates for thermal protection applications [J]. *Int J Heat Mass Tran*, 2016, 102: 1190-1198.
- [19] XU Y H, HU C B, ZENG Z X, et al. Research on mechanical model of EPDM insulation charring layer [J]. *Appl Mech Mater*, 2012, 152: 57-63.
- [20] WANG S X. Porous structure and ablating gas flow state of insulator carbon layer [J]. *Ordnance Mater Sci Eng*, 2015, 38: 48-51.
- [21] YANG B C. A theoretical study of thermomechanical erosion of high temperature ablatives [D]. Pennsylvania: Pennsylvania State University, 1992.
- [22] YANG B C, CHEUNG F B, KOO J H. Modeling of one-dimensional thermomechanical erosion of high-temperature ablatives [J]. *J Appl Mech*, 1993, 60(4): 1027-1032.
- [23] DIMITRIENKO Y I. Modeling of erosion combustion of energetic materials in high-enthalpy flows [J]. *Combust flame*, 1997, 111(3):161-174.
- [24] DIMITRIENKO Y I, DIMITRIENKO I D. Effect of thermomechanical erosion on heterogeneous combustion of composite materials in high-speed flows [J]. *Combust flame*, 2000, 122(3):211-226.
- [25] 张拜, 李旭东. 碳/酚醛防热复合材料烧蚀行为的数值模拟 [J]. *复合材料学报*, 2018, 35(10): 2786-2792.