

硅橡胶绝热材料气相环境烧蚀特性试验研究

王书贤¹ 李 江²

(1.西安航空学院,西安 710077;2.西北工业大学,燃烧、流动和热结构国家级重点实验室,西安 710072)

摘 要 采用试验发动机,在双基推进剂的气相燃气环境中对一种硅橡胶绝热材料进行烧蚀特性研究,分析了环境气流速度及压强对硅橡胶绝热材料碳化烧蚀率及炭化层宏观和微观结构形貌的影响。结果表明:在无粒子作用下,环境气流速度和压强通过对流热流、炭化层外部和内部气动力影响硅橡胶绝热材料的烧蚀特性。气流速度高,碳化烧蚀率大,炭化层薄且致密;环境压强高,碳化烧蚀率大,炭化层易分层鼓包。同时将硅橡胶绝热材料的烧蚀特性与相同实验条件下的三元乙丙橡胶绝热材料进行了对比,为进一步对绝热材料进行烧蚀机理分析和建模计算打下基础。

关键词 硅橡胶绝热材料,烧蚀,气相环境,宏观-微观结构

Experiment investigation on ablation characteristics of silicon rubber insulator in gas environment

Wang Shuxian¹ Li Jiang²

(1.Xi'an Aeronautical University,Xi'an 710077;2.National Key Laboratory of Combustion, Flow and Thermal-structure,Northwestern Polytechnical University,Xi'an 710072)

Abstract An experiment investigation on the ablation characteristics of silicone rubber insulator material was carried out in gas environment with a test motor using double base propellant.The influence of environment gas speed and pressure on charring ablation rate and the macro-micro structural morphology of the carbon layer were analyzed. The experimental results showed that under the condition of no particles,the speed and pressure of environment gas affected the ablation characteristics of the material through convection heat flow,external and internal aerodynamic force of carbon layer.The higher the gas speed was,the greater the charring ablation rate,the thinner and denser the carbon layer.The higher the environment pressure was,the greater the charring ablation rate,the more the carbon layer was stratified and inflated.The ablation characteristics of the material was compared with the EPDM insulator material under the same experiment conditions,which laid a foundation for further ablation mechanism analysis and modeling of the insulator material.

Key words silicon rubber insulator,ablation,gas environment,macro-micro structural

硅橡胶材料兼具有机和无机高分子弹性材料特性,具有热稳定性好、使用温度宽等优点。硅橡胶绝热材料是以硅橡胶为基体,掺入短切纤维、SiO₂等调匀后压制固化形成的一种弹性热防护材料。

国内外对三元乙丙绝热材料的研究相对较多,形成了较成熟的体烧蚀机理^[1-3]。由于含 Si 材料 and 不含 Si 材料的质量损失和失效形式有明显不同^[4],对硅橡胶绝热材料不能套用三元乙丙绝热材料的烧蚀机理。硅橡胶绝热材料热解特性复杂,受纤维等添加物的影响较大^[5-6],目前还没有形成统一的烧蚀机理。早在上世纪 50、60 年代就提出了液态层吹除

烧蚀机理^[7-8]。近年,孙冰等^[9]提出了既有液态层吹除也有化学反应的烧蚀模型。张长贵等^[10]针对硅橡胶不同配方体系开展了烧蚀实验研究,发现纤维和填料的分散状态对硅橡胶的烧蚀性能有一定影响。

目前以火箭发动机为应用背景开展了一些实验研究^[11-12],分析了硅橡胶绝热材料的热化学烧蚀特性和粒子侵蚀特性。气流剥蚀也是绝热材料烧蚀的重要组成部分。绝热材料的气流剥蚀与绝热层壁面热流及剪切力有关^[13],而壁面热流及剪切力又与微孔流动及表面粗糙情况有关^[14-15]。同时气流剥蚀还

基金项目:国家自然科学基金(51576165)

作者简介:王书贤(1977-),女,博士,副教授,从事发动机流动热结构研究。

与炭化层的力学特性有关,若炭化层层强度足以抵抗气动力的作用,保持在材料表面的附着状态,就可以提高材料的烧蚀性能^[15]。因此,有必要对硅橡胶绝热材料开展气相环境下的烧蚀特性研究。本研究利用试验发动机,采用双基推进剂,排除了粒子侵蚀的影响,研究气流速度和环境压强对硅橡胶绝热材料烧蚀特性的影响。

1 试验部分

1.1 原料

以某研究所提供的用做固体火箭发动机内绝热层的新配方硅橡胶绝热材料为原料,该材料是一种以硅橡胶为基体,掺入短切纤维、SiO₂ 等调匀后压制固化形成的弹性热防护材料。

1.2 试验装置

试验发动机结构见图 1,气流速度和压强可由喷管喉部面积调节。低速段、中速段和高速段均可放置 8 个绝热层试样,试样安装前,在不与燃气接触的一面标注安装位置及气流方向。

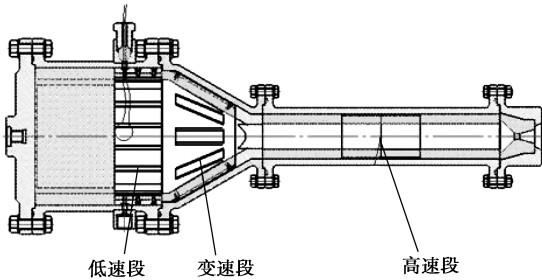


图 1 试验发动机结构示意图

装药采用燃温 3289K 的双基推进剂,以排除粒子侵蚀,得到一个纯粹的气相环境。本试验共进行了两发,燃气环境参数见表 1。

表 1 燃气环境参数

参数		第一发	第二发
燃气温度/K		3289	
燃气压强/Pa		3.20	5.90
燃气速度/(m·s ⁻¹)	低速段	3.30	2.40
	变速段	11.00	8.20
	高速段	57.00	42.00
对流换热系数/(W·m ⁻² ·K ⁻¹)	低速段	49.70	62.70
	变速段	145.30	187.40
	高速段	627.30	802.00
切应力/Pa	低速段	0.11	0.10
	变速段	1.01	1.04
	高速段	22.69	22.73

1.3 测试与表征

采用小头千分尺(精度为 0.01mm)对各试样进行多点测量,获得硅橡胶绝热材料的碳化烧蚀率;采用扫描电镜(SEM,JSM-5800 型,日本 Jeol 公司)对试样炭化层表面及横截面的微观状态进行观察。

2 结果与讨论

2.1 烧蚀率分析

由于硅橡胶绝热材料烧蚀后形成的炭化层非常疏松且普遍存在鼓包现象,若分析线烧蚀率会存在较大误差。因此本实验采用炭化烧蚀率分析硅橡胶绝热材料的烧蚀特性。炭化烧蚀率的定义是:炭化烧蚀率=(试件初始厚度-烧蚀后试件基体厚度)/烧蚀时间。

烧蚀后将炭化层和热解层去除,采用小头千分尺对各试件进行多点测量,得到硅橡胶绝热材料的碳化烧蚀率,见表 2。由表 2 可知,在压强较高的情况下,碳化烧蚀率较大;压强相同情况下,烧蚀率随着气流速度的增大而增大。分析原因主要是高压高速条件下的对流换热系数较大,高温燃气对绝热材料的加热更为剧烈,同时气流速度增大还增强了气流对炭化层表面的气流剥蚀作用。

表 2 硅橡胶绝热材料的碳化烧蚀率 (mm·s⁻¹)

位置	第一发	第二发
低速段	0.0781	0.0906
变速段	0.1178	0.1341
高速段	0.1493	0.1635

在压强 5.9MPa 的同种试验条件下,三元乙橡胶绝热材料在燃气速度为 2.4m/s、8.2m/s 和 42m/s 时的碳化烧蚀率分别为 0.1156mm/s、0.1207mm/s 和 0.1215mm/s^[16]。比较可见,硅橡胶绝热材料在气流速度较低时碳化烧蚀率较低,在中速和高速时碳化烧蚀率较高。这主要是由于硅橡胶绝热材料烧蚀后形成的炭化层更疏松。在气流速度很低时,炭化层较厚,对基体的隔热保护作用较强。在气流速度较高时,由于炭化层强度低,在气流作用下易剥蚀,炭化层反而更薄,减弱了炭化层对基体的隔热保护作用。

2.2 宏观状态

烧蚀后硅橡胶绝热材料试件表面存在鼓包现象,特别是低速段试件较普遍,同时环境压强较高时鼓包现象也相对更多。炭化层鼓包现象主要是由于材料内部烧蚀热解气体向外溢流受阻造成的。在试

验发动机 3289K 的燃气温度环境下,硅橡胶绝热材料中的 SiO_2 处于黏稠的熔融态,对炭化层迂曲的孔隙有阻塞作用,阻碍炭化层底部和内部烧蚀气体的溢出,在炭化层内形成较大的压力,出现鼓包现象。相比同种实验条件下,三元乙丙橡胶绝热材料中 Si 的含量远小于硅橡胶绝热材料,鼓包现象也相对较少。

硅橡胶绝热材料试验后表面典型的宏观状态见图 2。由图可见,低速段炭化层表面宏观上较平整;变速段和高速段炭化层表面附着物较多,但变速段附着物分布较均匀,高速段分布不匀。第二发试验环境压强较高,炭化层表面附着物相对较多。

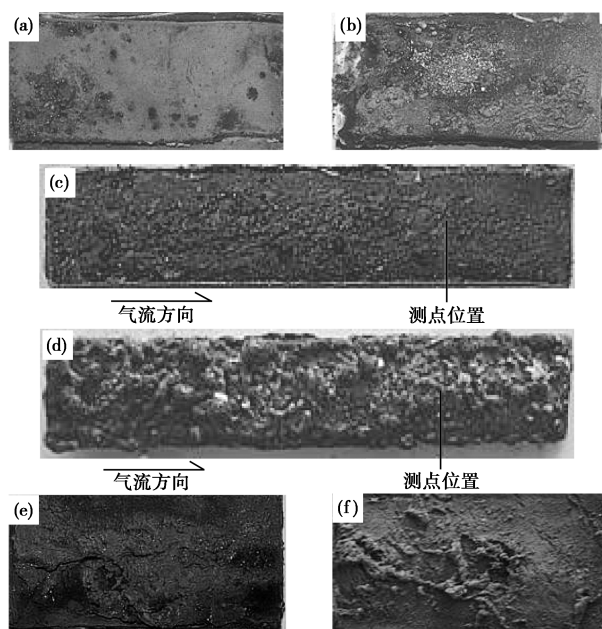


图 2 炭化层表面宏观状态示意图
[(a) 3.2 MPa, 3.3 m/s; (b) 5.9 MPa, 2.4 m/s;
(c) 变速段 (3.2 MPa); (d) 变速段 (5.9 MPa);
(e) 3.2 MPa, 57 m/s; (f) 5.9 MPa, 42 m/s]

造成硅橡胶绝热材料试验后表面宏观状态特点的原因有:(1)高压高速时对流热流较高,烧蚀率较大,液态 SiO_2 总量较大;(2)环境气流速度较高时对炭化层内部流体的引射作用较强,溢出的液态 SiO_2 较多;(3)环境气流压强较高时,炭化层内部气体的压强也较高,对液态 SiO_2 的牵引推动力也较强导致溢出的液态 SiO_2 较多。

低压低速试件表面试验前后表面状态见图 3。由图可见,第一发试验环境压强较低时获得的低速段炭化层表面可见材料原始表面的正交压制纹路,但相对较浅,说明低压低速时炭化层未发生显著剥蚀,炭化层表面的消耗由热化学烧蚀造成。这种现

象在三元乙丙橡胶绝热材料的试验中也存在。

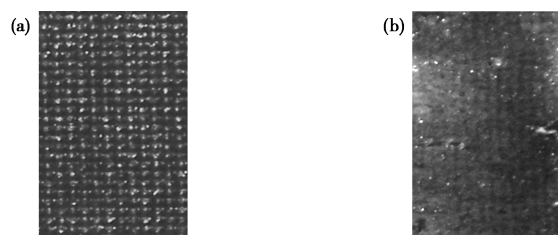


图 3 低压低速试件表面试验前后表面状态对比图
[(a) 试验前; (b) 试验后]

试验后,将绝热层垂直于表面剖开,其横截面见图 4。由图可见,硅橡胶绝热材料清楚地分为 3 层,即炭化层、热解层和基体层,热解层为白色。这与三元乙丙橡胶绝热材料有明显区别,三元乙丙橡胶绝热材料烧蚀后,热解层极薄,可近似视为一个面,同时颜色与炭化层基本一致。绝热材料的成分是影响因素。

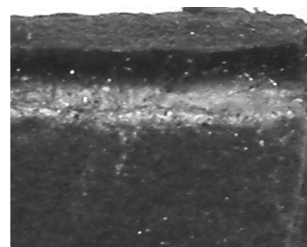


图 4 硅橡胶绝热材料横截面状态示意图

2.3 微观状态分析

由于硅橡胶绝热材料的炭化层非常疏松,分解过程中极易破损,因此只对低速和高速段试件进行 SEM 观察,对第二发试验 (5.9 MPa) 的低速和高速段试件进行了侧断面 SEM 观察。对炭化层表面附着物相对较少且均匀的位置进行测试。

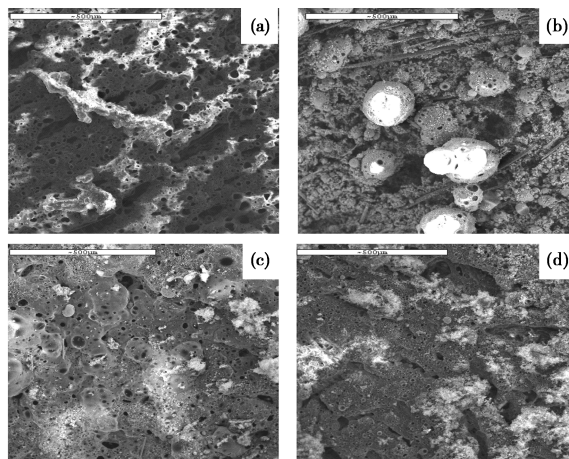


图 5 硅橡胶绝热材料炭化层的表面 SEM 图
[(a) 3.2 MPa, 3.3 m/s; (b) 5.9 MPa, 2.4 m/s;
(c) 3.2 MPa, 57 m/s; (d) 5.9 MPa, 42 m/s]

图 5 为硅橡胶绝热材料炭化层的表面 SEM 图。由图可知,低速段炭化层表面分布的白色物质较多且尺寸较大;高速段炭化层表面的白色物质以小颗粒和絮状存在。第二发试验(5.9MPa)的低速段炭化层表面纤维清晰可见,其他 3 种实验条件下炭化层表面纤维物质不明显。

图 6 为硅橡胶绝热材料炭化层的侧断面 SEM 图。由图可见,低速段炭化层断面有分层现象且层间有较大的缝隙,整体厚且疏松,纤维结构清晰,方向随机无规律;高速段炭化层无分层现象,整体薄且致密。

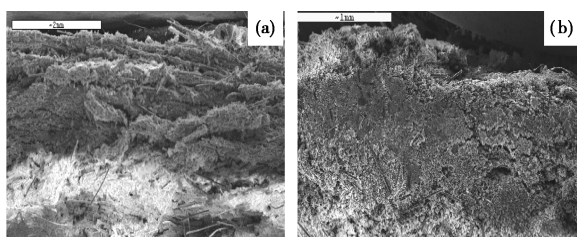


图 6 硅橡胶绝热材料炭化层的侧断面 SEM 图

[(a)5.9MPa、2.4m/s;(b)5.9MPa、42m/s]

结合实验后试件的宏观状态分析:(1)第一发低压实验的低速段试件,由于低压低速条件下外部气流剥蚀和内压作用均相对较弱,炭化层无明显机械剥蚀,表面沉积有较多的白色 SiO_2 ,纤维没有暴露出来;(2)第二发高压实验的低速段试件,由于高压下炭化层内压也较高,炭化层存在较多的疏松薄层,但表面剪切力较小,表面虽然存在轻度剥蚀,暴露出了纤维物质,但不能使炭化层的疏松薄层全部剥离;(3)高速段试件表面剪切力较大,在炭化层表面不存在疏松薄层。

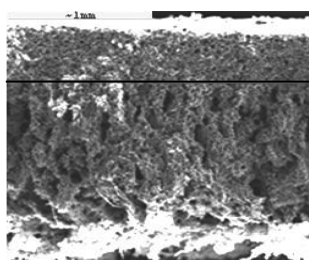


图 7 三元乙丙橡胶绝热层的侧断面 SEM 图^[16]

与三元乙丙橡胶绝热材料比较,硅橡胶绝热材料炭化层表面沉积物更多,孔隙分布较均匀。图 7 为环境压强 5.9MPa,气流速度 2.4m/s 时,三元乙丙橡胶绝热材料的侧断面 SEM 图。三元乙丙橡胶绝热材料侧断面具有靠近表面的区域较致密,中、下部区域较疏松的特点^[16],而硅橡胶绝热材料断面(图 6)无明显疏密分区。三元乙丙橡胶绝热材料炭

化层上部靠近燃气部分致密主要是由于在达到一定温度后内部热解气体在炭化层骨架上沉积造成的。而硅橡胶绝热材料一方面由于液态 SiO_2 的大量存在大幅减少了热解气体中分解出来的碳单质在炭化层骨架上沉积的几率;另一方面硅橡胶绝热材料的炭化层更加疏松强度很低,其表面机械剥蚀发生较频繁也有一定的影响。

3 结语

采用双基推进剂,利用具有低速段、变速段、高速段的烧蚀试验发动机,对气相环境下硅橡胶绝热材料的烧蚀特性开展了研究,结论如下:

(1)气流速度增大,可以增大对流热流和炭化层表面的剪切力,表现为气相速度越高,烧蚀率越大,炭化层越薄且较致密。

(2)燃烧室压强增高,会增大对流热流和炭化层内部压力,表现为环境压强越高,烧蚀率越大,炭化层越易鼓包分层。

(3)含 Si 量对绝热材料的烧蚀特性有明显影响,硅橡胶绝热材料和三元乙丙橡胶绝热材料相比:硅橡胶绝热材料在气流速度较低时碳化烧蚀率较低,在中速和高速时碳化烧蚀率较高;炭化层鼓包现象较普遍,炭化层更疏松;热解层较厚不可忽略;炭化层无气相沉积导致的上部致密层。

(4)在对绝热材料进行烧蚀机理分析和建模计算时,除考虑热流密度外,还应同时考虑外部气流和内部气流的综合剥蚀作用。

参考文献

- [1] Curry D M, Tillian D J. Apollo thermal protection system revisited: report of national space & missile materials symposium[R]. Colorado: NSMMS, 2006.
- [2] 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.
- [3] 徐义华, 张燕海, 杨玉新, 等. 粒子侵蚀模型及粒子侵蚀下绝热材料烧蚀数值计算[J]. 固体火箭技术, 2015, 38(1): 37-44.
- [4] Milos F S, Chen Y K. Comprehensive model for multicomponent ablation thermochemistry: report of AIAA [R]. Jan: AIAA, 1997.
- [5] 姜本正. 硅基绝热材料配方及 POSS 的应用探索研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2011.
- [6] Hamdani S, Longuet, Sonnier R, et al. Calcium and aluminum-based fillers as flame-retardant additives in silicone matrices III. investigations on fire reaction[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(10): 2021-2032.

(下转第 143 页)