

推进剂贮箱复合膜研究

陈志坚, 李 治, 吴建军

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘 要: 系统分析了液体推进剂对隔膜式贮箱中隔膜材料的腐蚀和渗透规律, 提出了采用镀膜技术进行金属和非金属材料复合的方案来解决推进剂的渗透问题。初步试验结果证明, 复合膜技术在降低材料渗透率方面有着明显的优势。

关键词: 推进剂贮箱; 隔膜; 渗透

中图分类号: V434

文献标识码: A

文章编号: (2005)01-0021-03

Research on propellant tank composite diaphragm

Chen Zhijian, Li Zhi, Wu Jianjun

(School of Aerospace and Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Erosion and permeation of the liquid propellant to the tank diaphragm materials are studied in this paper. The method to solve the problem is proposed, which is the employing of composite diaphragm of metal and nonmetal materials. Initial tests results indicate that permeation rate of the diaphragm can be greatly reduced by using of composite material.

Key words: propellant tank; diaphragm; permeation

1 引言

复合膜技术已广泛应用在航天领域, 如航天器中使用的导电膜、反射膜等。这种技术在俄罗斯已经有成熟的应用, 但在航天推进剂贮箱研制中的使用在国内还是首次提出。这种技术的应用将有助于克服以前所无法克服的问题, 如: 隔膜式贮箱因推进剂所引起的腐蚀、渗透、溶胀和溶

解问题及金属和非金属材料对推进剂的成分和性能产生影响, 使推进剂发生分解、氧化、变色、变浑浊、变质以至影响飞行器的安全性能。

2 隔膜式贮箱现状及存在的问题

贮箱是卫星、火箭、导弹、飞船等航天器必不可少的部件, 它的功能主要是贮存各种燃烧剂

收稿日期: 2004-05-27; 修回日期: 2004-08-06。

作者简介: 陈志坚 (1957—), 男, 研究员, 研究领域为航空宇航推进理论与工程。

和氧化剂。贮箱的规格容量大到几十吨,小到几十克,形状也各有不同,一般为球形、柱形,也有梨形、环形等。根据任务的不同,贮箱的形式也有不同,主要有离心式、隔膜式、表面张力式等几种,但其共同特点是要求自身的质量轻、挤出效率高、流量可调,在失重状态抗干扰加速度的能力强、与推进剂相容性好、耐气候性强、贮存时间长、安全可靠且制造试验容易,成本低。

隔膜式贮箱相对于其它类型贮箱基本具备这些优点,它结构简单、流量可调范围大,在失重状态几乎不受干扰加速度的影响,特别是在经常变轨、姿态调整频繁、机动性强的航天器上比其它类型的贮箱更有优势。

隔膜式贮箱的关键技术是隔膜本身的特性,对隔膜的要求是除有较好的强度外,还要有较好的柔韧性,在压差不大的情况下易变形,并在推进剂将要耗尽时,充分变形将贮箱中的推进剂排尽,提高贮箱的排出效率。由于变形的要求,大部分隔膜式贮箱的隔膜选用橡胶等高分子非金属材料。类似橡胶的一些非金属材料在渗透率方面往往不能满足要求,所以后来发展了一些金属材料作为隔膜的贮箱,它解决了渗透率的问题,但由于金属隔膜的变形受到很大的限制,除设计、计算、工艺、试验难度比较大以外,金属隔膜在变形的后期不能充分变形,影响贮箱的排出效率。在试验中金属隔膜一般只能一次变形,不能重复试验,所以对正式产品的检验只能是同类同批产品的抽检。对于金属隔膜的检验是破坏性的,不能再安装到航天器上使用,这使得金属隔膜贮箱在检验和降低成本上受到很大的限制。

推进剂中的氧化剂大都腐蚀性极强,对金属材料有极高的要求,而非金属材料往往不能满足渗透率的要求,腐蚀和渗透的问题使贮箱的选材和工艺处理成为一个很麻烦的问题,它大大限制了贮箱的贮存寿命和使用寿命。

3 液体推进剂对固体材料的腐蚀和渗透

液体推进剂种类繁多,其中红烟硝酸是一种强氧化剂,它对铝及其合金、碳钢、不锈钢等金属材料均有不同的腐蚀作用,其硝酸氧化作用是主要的,化学反应式如下^[1]:



塑料、橡胶等高分子非金属材料在推进剂介质与其它因素(如应力、光、热等)共同作用下发生变质而丧失使用性能的过程,称为高分子材料的腐蚀。肼类燃料是一种强溶剂,能渗入高分子材料的内部,它与高分子发生化学反应,使大分子主价键破坏、降解,也能破坏大分子间的次价键、产生溶剂化,使体形高聚物溶胀、软化、强度显著降低,线型高分子则由溶胀进一步溶解。

除介质向高分子材料内部渗透、扩散外,材料中的某些成分,如增塑剂、稳定剂等添加物,或低分子量组分会从材料内部向外扩散、迁移,并溶于介质中。这样,不但使材料物理性质和机械性能发生变化,也使推进剂受到污染。

红烟硝酸和四氧化二氮对一般橡胶、塑料等高分子材料具有极强的破坏作用,当介质渗入到高分子材料内部,可与大分子发生氧化反应,使大分子键破坏、降解、然后溶于介质中。

聚四氟乙烯(F-4)、聚全氟乙丙烯(F-46)、聚乙烯、聚丙烯等对肼类的推进剂有较好的相容性,而在硝基氧化剂中相容性较好的材料只有有机氟塑料。

贮箱隔膜两侧的压差或浓度差都会引起渗透的发生,从微观来看,固体材料的渗透过程是按以下步骤进行的:(1)原子或分子在壁面吸附;(2)吸附后气体或液体离解为原子态;(3)气体在入射一侧的壁面表层达到一个平衡溶解度;(4)由于浓度梯度的存在,分子或原子向壁面的另一侧扩散;(5)原子在壁面另一侧重新结合成分子态;(6)解析和释出。一般来说,扩散是几个步骤中最慢的又是最关键的一步。这几个步骤中只有金属才存在(2)、(5)这两步。从资料中可知,一般气体对金属的渗透率比非金属要小的多。整个渗透因气体在材料中的扩散系数、材料的厚度、温度、材料与气体的接触面积以及材料两边的压差的不同而异。由于渗透经历吸附—扩散—解析过程,一般开始时渗透现象不明显,但经过一定的时间最后达到一个稳态值,其稳态渗透率可由下式计算^[2]

$$Q = \frac{KA\Delta p}{d}$$

式中, K 为渗透系数, $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \text{ s Pa mm}^{-1}$; A

为气体与渗透材料的接触面积， cm^2 ； p 为材料两边的压差，Pa； d 为材料的厚度，mm； Q 为稳态渗透率， $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{s}$ 。

4 复合隔膜

复合隔膜是将非金属材料 and 金属材料结合在一起的多层材料，它综合了非金属柔韧性好和金属抗渗透能力强的优点，可以有效地解决推进剂对隔膜材料的腐蚀和渗透率高的问题。针对腐蚀性较强的硝基氧化剂提出以 F-4 或 F-46 作为防腐层，以纯铝作为防渗透层，采用真空镀膜、镀涂等方式进行复合。类似的材料在俄罗斯有成熟的应用，可以改善贮囊的性能，使其达到：与氧化剂满足一级相容性指标；贮囊内漏率小于 $1\times10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ ；可以实现反复排放 10 次以上。

选择聚四氟乙烯(F-4)或聚全氟乙丙烯(F-46)作为基体材料，以纯铝作为镀膜材料，由于基体材料是高分子聚合物，熔点为 327℃，熔点相对金属较低。采用磁控溅射镀膜的方法，将铝膜镀在聚四氟乙烯或聚全氟乙丙烯上。这样对基材没有损伤，沉积速率较快。经过几个样品的测定，基本可以达到预期的效果。

5 试验结果

根据上面提出的方案，制作了四氟乙烯(F-4)和铝箔的复合膜，并按照相关标准规定的方法进行了渗透试验，试验采用 HNO_3 -27s，常温进行，试验数据分别见表 1、表 2。

表 1 T05 复合膜渗透试验记录

Tab.1 Composite diaphragm T05 permeation tests record

时间	渗透量/g		
	1#试件	2#试件	3#试件
第 1 天	78.8717	77.6472	80.3469
2	78.8715	77.6432	80.3489
3	78.8745	77.6581	80.3490
6	78.8743	77.6686	80.3482
8	78.8749	77.6758	80.3484
10	78.8711	77.6738	80.3446
13	78.8675	77.6629	80.3402
15	78.8691	77.6668	80.3423
16	78.8669	77.6649	80.3404
17	78.8664	77.6656	80.3402

表 2 T03 复合膜渗透试验记录

Tab.2 Composite diaphragm T03 permeation tests record

时间	渗透量/g		
	1#试件	2#试件	3#试件
第 1 天	77.0382	76.9337	80.0894
2	77.0412	76.9365	80.0914
3	77.0432	76.9381	80.0926
6	77.0522	76.9436	80.0961
8	77.0348	76.9333	80.0893
10	77.0265	76.9268	80.0847
13	77.0195	76.9185	80.0792
15	77.0207	76.9176	80.0816
16	77.0117	76.9113	80.0783
17	77.0092	76.9082	80.0772

另外，还进行了不同厚度的铝箔和氟塑料复合膜试片的渗透速率试验，发现增加铝箔厚度可以明显减少渗透率。其中，薄铝箔渗透率为 $0.1653\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ ，厚铝箔渗透率为 $0.036 \text{ g}/\text{m}^2\text{h}$ 。但是，铝箔太厚一方面会增加膜的重量，另一方面引起反复排放中铝箔折断。从以上两组数据分析，渗透率随时间的延长有逐步降低的趋势，有可能在某一个值趋于稳定，这个试验结果与预想的结果吻合。从理论上分析，铝膜与推进剂的接触会使铝膜钝化，这会提高铝膜对推进剂的抗腐蚀能力。受时间限制，目前还没有长期渗透试验的数据。从已有试验数据也可看出渗透率降低的趋势。

6 结论

复合膜综合了非金属柔韧性好和金属抗渗透能力强的优点，解决燃料和氧化剂五年长期贮存的难题是可能的，复合膜的关键技术是复合材料的选择和复合工艺，这是下一步工作的重点。

参考文献:

[1] 高思密. 液体推进剂[M]. 北京: 宇航出版社, 1989.
[2] 达道安. 真空设计手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 1991.

(编辑: 陈红霞)