

C/SiC 复合材料在高性能 HAN 发动机上应用研究

刘 俊^{1,2}, 潘一力^{1,2}, 李 伟³, 魏 燕⁴, 李 慧⁵

- (1. 上海空间推进研究所, 上海 201112; 2. 上海空间发动机工程技术研究中心, 上海 201112;
3. 国防科技大学, 湖南 长沙 410073; 4. 贵研铂业股份有限公司, 云南 昆明 650106;
5. 上海有机化学研究所, 上海 200032)

摘 要: 针对高性能硝酸羟胺 (HAN) 发动机特点, 联合国防科技大学与贵研铂业股份有限公司研发了新型 C/SiC 复合材料身部, 并进行地面试验。试验结果表明, C/SiC 复合材料身部结构完好, 表面 HfO₂ 基环境障涂层较完整, 未出现显著开裂、剥落, 涂层效果明显, 保证了 HAN 单元发动机工作寿命。本研究为 C/SiC 身部在 HAN 单元发动机上工程化应用提供参考。

关键词: 无毒单元推进剂; 单组元发动机; C/SiC 复合材料; 环境障涂层

中图分类号: V25-34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9374(2017)05-0063-06

Research on application of C/SiC composite in high-energy HAN-based thruster

LIU Jun^{1,2}, PAN Yili^{1,2}, LI Wei³, WEI Yan⁴, LI Hui⁵

- (1. Shanghai Institute of Space Propulsion, Shanghai 201112, China;
2. Shanghai Engineering Research Center of Space Engine, Shanghai 201112, China;
3. National University of Defense Technology, Changsha 410073, China;
4. Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China;
5. Shanghai Institute of Organic Chemistry, Shanghai 200032, China)

Abstract: According to the characteristics of the high-energy Hydroxylammonium Nitrate (HAN) thruster, a novel carbon fiber reinforced silicon carbide composite (C/SiC) thruster chamber was developed and the ground hot fire test was carried out. The test result shows that the C/SiC composite chamber works well during the tests, the HfO₂-based environmental barrier coating (EBC) on the chamber is intact, and there is no significant crack or spallation on it, which protects the composite against the corrosion of the combustion gases of the engine. This study provides a reference for the engineering application of C/SiC thruster chamber in HAN thruster.

Keywords: nontoxic monopropellant; monopropellant engine; C/SiC composite; environmental barrier coating

收稿日期: 2016-11-07; 修回日期: 2017-04-17

基金项目: 国家 863 计划资助项目 (2015AA7023023)

作者简介: 刘俊 (1971—), 男, 高级工程师, 研究领域为液体火箭发动机设计

0 引言

无毒单元推进剂（硝酸羟胺（HAN）、二乙酰胺铵（ADN）、过氧化氢（ H_2O_2 ））和肼类推进剂相比，具有较高性能和较低发射成本，并且能够简化操作，降低爆炸风险，减少对人员健康危害。因而，各国将它作为第二代单元推进剂进行研制，用来替代肼类推进剂用于无毒可贮存单元发动机。

Aerojet 公司在 IHPRPT 项目支持下，1998 年研制了低燃烧温度的 HAN204GLY 推进剂（硝酸羟胺-甘氨酸-水体系，理论比冲为 204 s，采用 4.5 N 磅卫星发动机进行试验，发动机身部采用高温合金，发动机进行了 21 次温启动和累计 8 000 s 工作时间，可以满足小卫星的使用要求^[1]。

从 1997 年开始，瑞典 ECAPS 空间公司开始研制 ADN 基推进剂 1 N 发动机，发动机比冲 235 s，外壁温度 1 600 $^{\circ}C$ ，发动机采用了铈铈材料燃烧室，该发动机在 2009 年在 PRSIMA（棱镜）卫星上进行了搭载演示飞行试验^[2]。

2012 年 8 月，NASA 启动绿色推进剂飞行演示任务（GPIM），主要演示 Aerojet 公司的 HAN 基发动机。22 N 发动机采用铈铈材料燃烧室，预计 2017 年底飞行^[3]。

1999 年开始，上海空间推进研究所进行中能 HAN 基发动机的研究。经过十多年的研究，获得大量的成果，在发动机设计、发动机预热温度、发动机寿命等方面处于国际先进水平^[4-6]。目前中能 HAN 基发动机已经进入型号应用阶段，从 2013 年开始，上海空间推进研究所的预先研究转向高能 HAN 基发动机研究。

国内外从上世纪九十年代开始研究无毒单元发动机，经过二十年发展，HAN 基发动机的发展趋势是由比冲逐渐提高，推进剂理论燃烧温度也在提高，国外高性能发动机采用铈铈材料作为燃烧室，导致发动机价格相当昂贵。C/SiC 复合材料具有低密度、高强度、耐高温、耐化学腐蚀、耐烧蚀等特点，在 HAN 基发动机上具有较好应用前景。上海空间推进研究所和国防科大合作，开展了新型 C/SiC 复合材料在高能 HAN 发动机

上的应用研究。

1 C/SiC 复合材料身部国内外应用研究进展

C/SiC 复合材料是近年来发展较快的一种陶瓷基复合材料。这种材料具有低密度、高强度、耐高温、耐化学腐蚀、耐烧蚀等特点，国内外已经针对其作为发动机身部材料应用展开广泛研究。

美国 Fiber Materials, Inc. 成功制备出固体导弹用 C/SiC 复合材料姿轨控火箭发动机。点火试车时火焰温度为 2 000 $^{\circ}C$ ，最大工作压力达到 17 MPa，平均工作压力为 6.64 MPa。完成 8.11 s 试车考核^[4]。

日本采用 CVI + PIP 工艺制备出 C/SiC 复合材料推力室，并进行了发动机点火试验。试车时推进剂为四氧化二氮/甲基肼，推力室壁温最高为 1 424 $^{\circ}C$ ，复合材料推力室成功通过 4 个循环热试车，最长工作时间为 22 s^[5]。

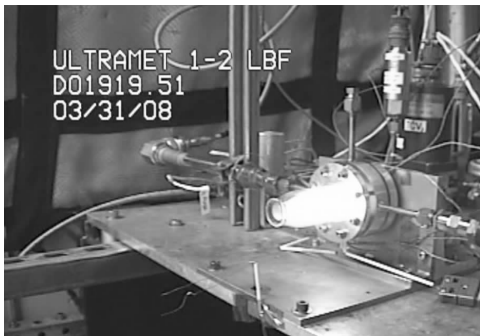
欧洲 EADS ST 公司与法国 SEP 公司合作研制的 C/SiC 复合喷管在 1 900 $^{\circ}C$ 环境温度下地面热试车时间达到 9 000 s。在此基础上，EADS ST 将 C/SiC 复合材料作为正在大力研制的新一代 500 N 远地点发动机（EAM）喷管主方案，燃烧室设计压力为 1.0 MPa，设计比冲为 325 s，设计工作时间为 10.5 h，服役时间 15 年。

国防科技大学采用 PIP 工艺在国内率先研制出了高性能的 C/SiC 复合材料喷管，在上海空间推进研究所的 MMH/NTO 二元发动机上得到成功应用。目前，国防科技大学已开发出多品种、多规格的 C/SiC 复合材料喷管，产品性能达到国际先进水平，满足了不同应用领域的需求。

如上所述，C/SiC 复合材料在二元发动机上已经开展过广泛应用。由于 HAN 发动机在燃烧过程中产生强氧化性气氛并伴随以高温水蒸汽，因此需要设计针对 HAN 单元发动机的新型高温抗氧化耐烧蚀身部材料。

2008 年开始，Ultramet 公司在 NASA SBIR 项目第一阶段支持下针对 HAN 基单元推进剂开发

出 C/ZrC - SiC 复合材料燃烧室, 已经采用 HAN 基推进剂进行发动机热试车, 见图 1 (a)。NASA 的 Glenn 中心采用 H₂/O₂ 推进剂对 Ultramet 公司的复合材料燃烧室进行耐高温能力验证试验, 发动机最高温度超过 2 400 ℃, 验证了复合材料推力室具有较强的抗氧化和耐高温能力, 见图 1 (b)。



(a) HAN基单元发动机



(b) H₂/O₂推进剂

图 1 C/ZrC - SiC 复合材料燃烧室热试车
Fig. 1 Hot test of C/ZrC - SiC composite combustion chamber

2015 年, NASA 的 SBIR II 阶段继续对 Ultramet 公司进行支持, 利用 Ultramet 公司成熟的熔体渗透处理技术研发 445 N 力低成本轻质高性能 HAN 基单元发动机 CMC 燃烧室, 用于机器人科学任务, 并期望实现燃烧室长时间连续工作。Ultramet 公司已经开发出采用薄壁塑性铱/铼材料为内衬, 碳/碳材料为支承结构外壁的复合材料燃烧室 (图 2), 已采用 NTO/MMH 推进剂进行了热点火测试, 下一步进行 HAN 基推进剂进行试验。



图 2 铱/铼 - 碳/碳燃烧室 (带铌连接环)

Fig. 2 Iridium/ rhenium-carbon/carbon combustion chamber with niobium joining flange

2010 年, 美国 Sienna 公司与 Moog - ISP 公司合作, 采用难熔金属 - 陶瓷功能梯度材料 (Functionally Graded Material , FGM) 研制 HAN 基单元发动机推力室。FGM 材料采用薄壁的难熔金属为内壳, 陶瓷复合材料为结构层, 可以较好地综合难熔金属和陶瓷的各自优点。燃烧室在具有整体式难熔金属燃烧室高强度、长寿命以及高抗氧化性的同时, 其密度大大降低, 可低至 3 g/cm³。陶瓷壳壁不仅作为燃烧室内壁的支承结构, 同时有绝热的作用, 使燃气热能尽可能地转换为推力, 而不是辐射掉。FGM 材料具有在一定的空间方向上连续变化的特点如图 3 所示。

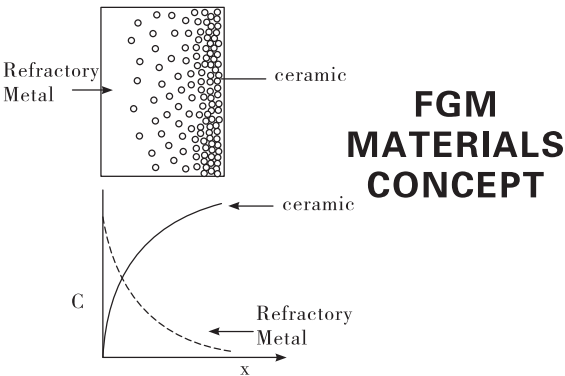


图 3 FGM 材料原理图

Fig. 3 Principle diagram of FGM material

与传统复合材料相比, FGM 材料有如下优势: ①将 FGM 用作界面层来连接不相容的两种材料, 可以大大地提高粘结强度; ②将 FGM 用

作涂层和界面层可以减小残余应力和热应力;

③将FGM 用作涂层和界面层可以消除连接材料中界面交叉点以及应力自由端点的应力奇异性;

④用FGM 代替传统的均匀材料涂层,既可以增强连接强度也可以减小裂纹驱动力。

2010 年,美国 Sienna 公司与 Moog-ISP 公司合作,采用 FGM 材料研制 HAN 基单元发动机推力室,分析认为该材料可承受 AF-M315E 单元推进剂 2 000 ℃ 以上燃气环境,后续将进一步调控该 FGM 的材料性能,以提高机械强度和热稳定性,并进行发动机试车考核。

2 推进剂情况介绍

本次试验采用中科院上海有机所研制的硝酸羟胺(HAN)基推进剂 GN51,采用一维平衡流喷管计算软件 ODE^[7] 对该推进剂进行了计算,如图 4 所示。从图中可以看出,推进剂的理论真空比冲 $I_{sv} = 2\,645.01\text{ N} \cdot \text{s}/\text{kg}$ (270 s),理论燃烧温度 2 072 K (1 799 ℃),理论特征速度为 1 437 m/s,推进剂完全燃烧后的主要产物为 55.5% 的 H_2O , 38.2% 的 N_2 , 4.8% 的 CO_2 , 1% 的 H_2 和 0.5% 的 CH_4 。推进剂的中间产物还包含 N_2O , NO_2 和 HNO_3 等。

3 新型 HAN 发动机复合材料身部制备研究

2013 年,国防科技大学研制的 C/SiC 复合材料挡板搭载 HAN 发动机中进行了热试车考核。试车后挡板出现了涂层剥离导致基体裸露现象,如图 5 所示。分析主要原因是:①发动机严重的热冲击和燃气冲刷导致挡板表面 SiC 涂层剥落;②高温燃气首先将 SiC 涂层氧化成 SiO_2 ,在高温水条件下, SiO_2 和水反应生成挥发性产物 ($\text{Si}(\text{OH})_4$) 而流失^[8]。因此,需要对复合材料表面涂层设计进行改进,提高涂层的抗冲刷和抗水蚀的能力,满足发动机使用要求^[9]。

针对试车结果,国防科技大学联合贵研铂业股份有限公司开展 C/SiC 复合材料表面耐高温水氧腐蚀环境障涂层(EBC)技术研究,设计了以 HfO_2 、稀土氧化物等非硅酸盐类金属氧化物为主

	CHAMBER	THROAT	EXIT
PC/P	1.0000	1.7885	835.85
P,N/M2	1.0000E6	5.5914E5	1.1964E3
T,DEG K	2072	1864	525
H,J/KG	-4.2549E6	-4.7405E6	-7.5272E6
S,J/(KG)(K)	1.2519E4	1.2519E4	1.2519E4
DEN,(KG/M3)	1.14	.706	.544E-02
M,MOL.WT	19.557	19.561	19.825
(DLV/DLP)T	-1.00012	-1.00003	-1.01070
(DLV/DLP)P	1.0034	1.0010	1.2157
CP,J/(KG)(K)	2.3817E3	2.3008E3	3.5212E3
GAMMA(S)	1.2187	1.2269	1.1979
SON VEL,M/SEC	1036.0	985.8	513.4
MU,N-SEC/M2	6.60E-05	6.10E-05	2.13E-05
K, W/M-K	2.44E-01	2.20E-01	5.80E-02
PRANDTL NO	.63218	.63098	.62232
MACH NUMBER	.0000	1.0000	4.9850
AE/AT		1.0000	50.001
CSTAR,M/SEC		1437	1437
CF VAC		1.245	1.840
CF		.686	1.781
IVAC,N-SEC/KG		1789.35	2645.01
LN-SEC/KG		985.83	2559.05

(a) 理论计算结果

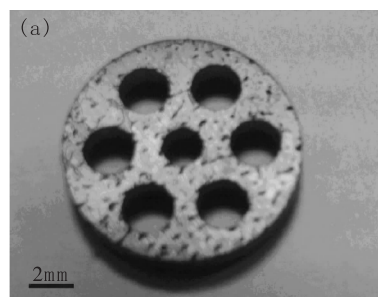
MASS FRACTIONS

CH_4	.000000	.000000	.005427
CO	.018177	.016598	.000052
CO_2	.034713	.037194	.048303
H	.000014	.000004	.000000
H_2	.010619	.010734	.009195
H_2O	.554233	.553359	.554942
NH_3	.000003	.000002	.000026
NO	.000017	.000002	.000000
N_2	.382066	.382074	.352055
OH	.000156	.000032	.000000
O_2	.000001	.000000	.000000

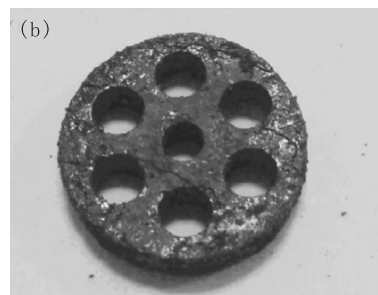
(b) 燃气成分

图 4 HAN 基发动机 ODE 计算结果

Fig. 4 ODE calculation result of Han-based thruster



(a) 试车前



(b) 试车后

图 5 2013 年挡板试验结果

Fig. 5 Result of fire test for C/SiC plate in 2013

的多层复合结构涂层(如图 6 所示),综合应用

多种制备工艺, 实现在复杂型面燃烧室表面的整体涂层, 制备出试车用复合材料身部。

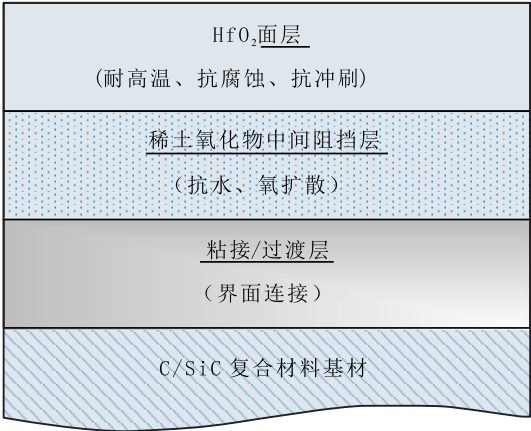


图 6 耐高温水氧腐蚀环障涂层结构示意图
Fig. 6 Structure diagram of vapor corrosion-resistant EBC coating

4 5 N 发动机试车情况

试车用发动机头部由上海空间推进研究所研制的, 头部采用高温合金和不锈钢材料, 催化床采用前床和后床设计。头身采用螺栓活连接。

2015 年 6 月和 12 月, 上海空间推进研究进行了两轮复合材料高能发动机地面试车。试验入口压力 1.6 – 2.5 MPa, 发动机试车程序包含 5 s, 10 s 和 50 s 等稳态工作程序和 0.04 s (on) /0.5 s (off), 0.06 s (on) /0.5 s (off) 和 0.1 s (on) /0.5 s (off) 等十几种脉冲形式。外部采用加热丝进行加热, 预热温度为 200 ℃。发动机试车时照片如图 7 所示。

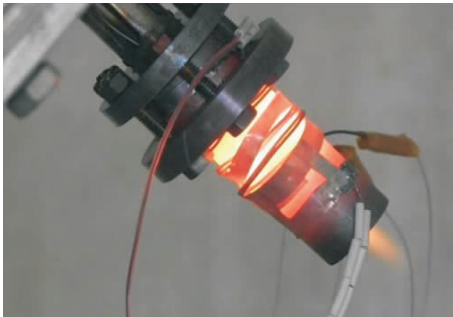
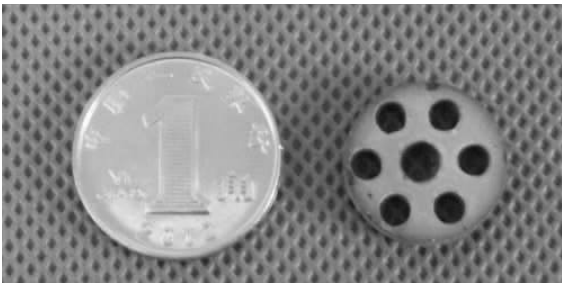


图 7 5 N HAN 复合材料发动机试车
Fig. 7 5 N HAN-based composite thruster in hot test

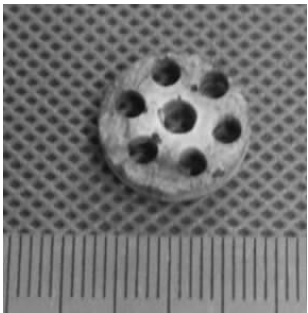
5 试车后材料分析

5.1 外形分析

试车前后身部和挡板如图 8 和图 9 所示。从图中可以发现, 挡板和身部材料宏观上无变化, 结构完好, 未出现明显的烧蚀和破坏。



(a) 试车前

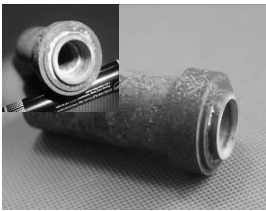


(b) 试车后

图 8 复合材料挡板
Fig. 8 Composite plates



(a) 试车前



(b) 试车后

图 9 热试车前后的 C/SiC 复合材料身部
Fig. 9 C/SiC composite combustion chamber with EBC coating before and after hot fire tests

5.2 物相组成分析

为了分析 C/SiC 复合材料在热试车后微观变化情况, 采用 SEM 对试车后身部的内型面微观形貌进行表征, 采用 EDS 能谱对元素组成进行分析。试车后身部的微观形貌如图 10 所示。

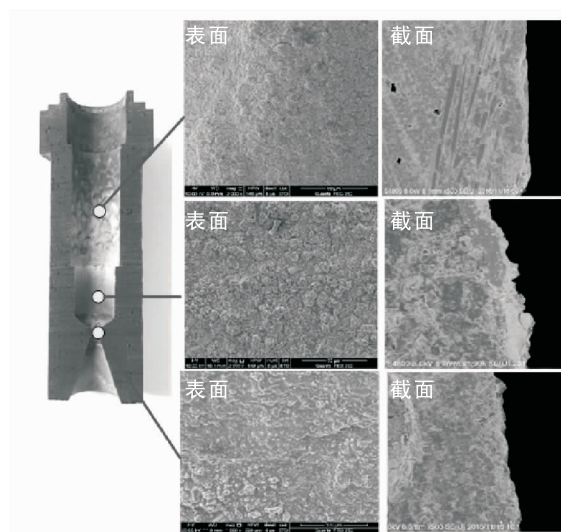


图 10 试车后复合材料身部内型面的微观形貌

Fig. 10 Morphologies of inner surface of composite combustion chamber after hot fire test

可以看出,复合材料身部内型面完好,无显著破坏烧蚀现象,表面颜色沿燃气流动方向逐渐加深。显微分析显示, HfO_2 基 EBC 涂层完好,仅出现少量微裂纹,沿催化床段-燃烧室段-喉部方向,涂层的粗糙度逐渐增加,在喉部达到最大,表明高温、高速燃气在此处对涂层的冲刷最强,但涂层与 C/SiC 复合材料基材的结合强度较高,抗热冲击性能良好,无明显剥落,较好的保护了底层 C/SiC 复合材料不受燃气侵蚀。

对身部催化床内表面的能谱分析表明(图 11),表面主要成分为 Hf, O 以及极少量的 Al 和 Ir 等催化剂元素,表明 HfO_2 基 EBC 涂层在 HAN 基发动机高温、高水氧腐蚀性燃气中的化学稳定性较好,未发生明显退化,能够阻挡燃气对底层复合材料基材的腐蚀。

6 总结与展望

通过复合材料身部在高能发动机上试验研究,对陶瓷基复合材料在 HAN 基高推进剂燃气环境中的服役性能有了清晰的认识:①陶瓷基复合材料身部通过了热试车考核,结构完好,喉部无明显烧蚀;②发动机试车后, C/SiC 复合材料及表面环境障涂层的微观结构及物相组成无明显变化。未来将进行复合材料身部进一步优化,并进

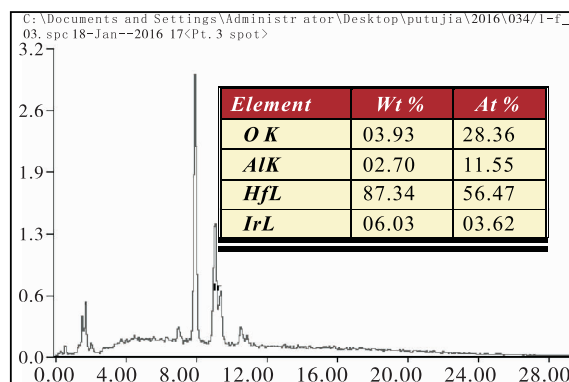


图 11 试车后复合材料身部内型面的元素组成 EDS 结果

Fig. 11 Elemental composition of inner surface of composite combustion chamber after hot fire test

行高空试车考核复合材料 HAN 发动机在真空条件下的性能,为复合材料在 HAN 发动机上的工程化应用打下基础。

参考文献:

- [1] MEINHARDT D. Performance and life testing of small HAN thrusters: AIAA99-2881 [R]. Reston: AIAA, 1999.
- [2] ANFLO K, CROWE B. In-space demonstration of an ADN-based propulsion system: AIAA 2011-5832 [R]. Reston: AIAA, 2011.
- [3] ROBERT M. GPIM AF-M315E propulsion system: AIAA 2015-3753 [R]. Reston: AIAA, 2015.
- [4] MARTIN M. Advanced carbon fiber reinforced silicon technology for SM3 divert and attitude control systems: N96-284 [R]. [S.l.]: Fiber Material Inc., 2002.
- [5] SUZUKI K, KUME S, NAKANO K. Fabrication and characterization of 3D C/SiC composites via slurry and PCVI joint process [J]. Key engineering materials, 1999(164): 113-116.
- [6] 刘志泉, 马武军. C/SiC 复合材料推力室应用研究[J]. 火箭推进, 2011, 37(2): 1-24.
LIU Zhiqun, MA Wujun. Applied research of rocket engine thrusters made of ceramic matrix composite [J]. Journal of rocket propulsion, 2011, 37(2): 1-24.

~~~~~

(上接第 68 页)

- [7] 孙得川,陈杰,刘昌国,林庆国. 喷管性能计算的软件实现 上海航天,2002,19(6):18-20.
- [8] HASHIMOTO A. The effect of  $H_2O$  gas on volatiles of planet-forming materials: I. experimental determination of thermodynamic properties of CaAl- and Si-hydroxide gas molecules and its application to the solar neb-

- ula [J]. *Cosmochim Acta*, 1992, 56: 511-532.
- [9] LI Wei. Degradation of CVD-SiC coated C/SiC composites exposed to the monopropellant combustion products based on hydroxylammonium nitrate (HAN) [J]. *Corrosion science*, 2013, 74(2): 149-153.

(编辑:陈红霞)