

金属半膜橡胶防热层粘接技术研究

李洪春, 姜 潮, 朱 峰

(西安航天动力研究所, 陕西 西安 710100)

摘 要: 对 TA1 金属半膜的防热层粘接工艺进行了研究, 从粘接方案选择、隔热材料选择、胶粘剂选择、粘接试验及试验验证等方面进行了分析与研究。研究表明: 9621 橡胶可以作为 TA1 金属半膜的隔热材料, 2 种材料可以用 DG-2 环氧胶粘剂进行热硫化粘接。带有防热层的 TA1 金属半膜可以耐受短时 (240 s) ≤ 500 K 的温度, 半膜内部的液腔温升几乎为零, 有效防护了高温对半膜内部液体的不利影响。

关键词: 金属半膜; 隔热; 粘接工艺

中图分类号: TQ330.1-34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9374 (2013) 01-0046-06

Technology to bond metal semisphere diaphragm to rubber heat insulation layer

LI Hong-chun, JIANG Chao, ZHU Feng

(Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: The process to bond the TA1 hemisphere diaphragm to the rubber heat insulation layer is studied in this paper. The research mission in the aspects of selection of bonding solution, selection of heat insulation material, selection of adhesive, bonding test and experimental validation was performed. The results show that rubber 9621 can be used as the heat insulation material of TA1 hemisphere diaphragm, and the rubber 9621 and TA1 hemisphere diaphragm can be bonded by epoxy adhesive DG-2. TA1 hemisphere diaphragm with heat insulation layer can tolerate the temperature ≤ 500 K and the temperature rise inside the TA1 hemisphere diaphragm is almost zero within 240 s. The result shows that the heat insulation layer can preserve the liquid inside the metal hemisphere diaphragm to suffer from the disadvantageous effect of high temperature.

Keywords: metal hemisphere diaphragm; heat insulation; bonding process

收稿日期: 2012-06-11; 修回日期: 2012-07-03

基金项目: 0901 工程项目 (2005AA722062)

作者简介: 李洪春 (1982—), 男, 工程师, 研究领域为火箭发动机橡塑密封技术

0 引言

长期以来,橡塑材料和金属材料在航空航天发动机结构中的应用仅限于以单独制品形式出现,但随着航空航天发动机技术的发展,单一材质的制品已不再能满足日益苛刻的飞行环境要求,而橡塑与金属复合功能材料的出现大大缓解了这一难题。橡塑材料与金属粘合,可综合橡塑材料的高弹性与金属的高强度,从而获得更好的强度和耐久性,同时具有减振和耐磨等功能^[1-2]。这些橡塑-金属复合件在航空航天、舰船等特殊场合有着广泛的应用前景。

航天器往往在苛刻的高低温环境中运行,性能优良的热防护系统是保证航天器安全、快捷、经济飞行的关键技术之一。航天器热防护包括表面的外热防护和发动机内部关键部件的内热防护两方面。美国土星 I 和土星 IB 火箭的二子级 S-IV 和 S-IVB 低温贮箱绝热系统采用了内绝热方式,用环氧树脂粘接剂把聚氨酯泡沫材料和玻璃纤维材料的预制瓦粘贴在贮箱箱壁内表面;欧洲阿里安系列火箭的低温贮箱采用外表面粘贴聚氯乙烯(PVC)泡沫塑料预制板绝热层的方法进行外热防护^[3]。

在航天器的发动机部件中,很多部件的材质为钛或者钛合金,热防护的材质主要为橡胶材料。钛或钛合金与橡胶是不同性质的材料,将两者粘接在一起可以制得具有不同结构和特性的复合件^[4]。常见的隔热橡胶基体主要有丁腈橡胶、三元乙丙橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和丁丙橡胶等。其中,石棉填充丁腈橡胶绝热材料和 Kevlar 浆粕填充的三元乙丙橡胶绝热材料应用较多^[5]。

用于贮存液体氧化剂或燃料的钛金属半膜为火箭发动机用特殊组件,其结构如图 1 所示,发动机工作时,半膜外部要经受热燃气($\leq 500\text{ K}$)的冲击,因为钛金属的传热很好,如果不加以热防护,其内部贮存的液体氧化剂或燃料不能耐受如此高的温度,因此在实际应用中需要进行热防护。通常的做法是在金属半膜表面粘接一层橡胶防热层,但由于钛金属的表面活性很低,橡胶和

钛金属很难直接粘接在一起。

本文以隔热橡胶 9621 和 TA1 金属半膜粘接为例,对钛金属半膜组件的防热层粘接工艺进行研究。

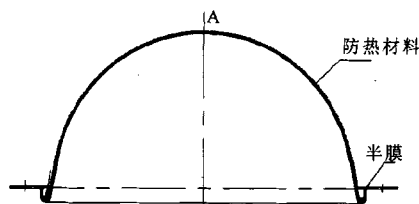


图 1 金属半膜示意图

Fig. 1 Diagram of metal hemisphere diaphragm

1 粘接理论

橡胶与金属是 2 种截然不同的材质,在橡胶与金属的粘接过程中,橡胶与金属的粘接机理如图 2 所示。

胶粘剂与金属粘接主要依靠吸附(物理吸附和化学吸附)作用,与橡胶粘接主要依靠胶粘剂分子与橡胶分子链段的交联、扩散作用^[5]。

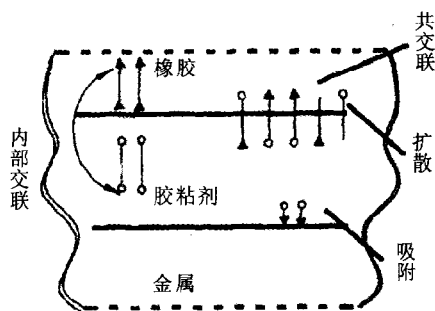


图 2 橡胶与金属粘接机理示意图

Fig. 2 Bonding mechanism of rubber and metal

影响橡胶-金属粘合的因素很多,如金属表面特性、橡胶品种、配方、硫化特性、胶粘剂的反应活性以及硫化特性等,一般来说橡胶的极性越大,粘合指数越高,越易于与金属粘合。橡胶与金属粘合时,不论采用什么方法,均要求对金属表面进行处理,其目的是清除金属表面的油污

及氧化膜,使金属呈露新鲜的表面,进而改变金属表面的结构和极性^[6]。

2 试验准备

2.1 防热层选择

因为橡胶材料热阻普遍较大,因此本次试验选择橡胶材料作为防护层材质。第1节粘接机理中提到,橡胶极性越大,粘合指数越高,越易于与金属粘合。常见橡胶材料的极性如表1所示。

表1 常见橡胶材料极性基团的偶极矩值

Tab. 1 Electric dipole moment of common rubber's polarity groups

种类	极性基团	偶极矩
天然橡胶	C-H	0.4
氯丁橡胶	C-Cl	1.54
羧基橡胶	C=O	2.8
丁腈橡胶	C≡N	3.94

偶极矩数值越大,有机基团的极性越大,从表1可以看出,丁腈橡胶所含有的极性基团-CN极性较大,故选择丁腈橡胶用于防热层材料。经过研究筛选,9621橡胶是一种隔热性能良好的丁腈类橡胶,能够耐受150℃的高温^[7],故本次试验研究采用此种橡胶。

2.2 粘接方法选择

目前,金属与橡胶粘接多采用热硫化粘接工艺方法,该工艺要求先对金属进行表面处理,然后涂胶粘剂,再把混炼好的生橡胶片贴合在金属上加热加压进行硫化,实现粘接。其优点是在热硫化过程中,胶粘剂与金属、胶粘剂与橡胶以及胶粘剂、橡胶内部均会发生一系列物理、化学反应,形成吸附和交联,从而形成一个牢固的连接体^[8]。同时,由于橡胶硫化后就已定形,形状改变困难,而此次试验粘接是在球形表面进行的,生胶片延展性好,有利于橡胶层和金属半膜的紧密贴合,所以工艺试验研究选择了热硫化法进行粘接。

2.3 胶粘剂选择

根据实际试验任务要求,金属半膜防热层需要承受短时(240 s)200℃,长时(30 min)150℃的高温;并且粘接好的防热层必须能经受1~2次的弯折而不能从金属半膜上脱落。因此,胶粘剂必须能耐高温,并且在高温下具有一定的柔韧性。经过研究,选择了常用的瞬干胶401、铁锚609和XY401航空胶液,同时,因大多数的环氧树脂胶粘剂对丁腈橡胶具有良好的粘接性能^[9],所以又选取了DG-2以及E-7 2种环氧类胶粘剂。试验中TA1样板的尺寸为100 mm×25 mm×1.5 mm,按照每种胶粘剂推荐的施胶工艺进行涂胶和粘接,然后对粘接好的样板进行耐高温和90°往复弯折试验。试验结果见表2。

从表2可以看出,DG-2和E-7的粘接效果较为理想。但2种胶均为环氧类胶粘剂,固化后的脆性比较大。因此选择这2种胶进行进一步弯折验证,验证结果见表3和表4。

从表3和表4中可看出,2种胶粘剂在高温下均能承受规定的弯折次数,可以满足使用要求。

综上所述,DG-2和E-7 2种胶均能满足试验任务要求,但因实际试验工况限制,只能选取一种样品进行试验;同时因为E-7的固化温度较高,有可能引起生胶片的提前硫化。因此最终选择DG-2作为本次试验用胶粘剂。

3 粘接工艺

3.1 粘接方式

在工程实践中,球面防护层粘接主要有“环形”粘接和“瓜瓣”粘接2种方式,见图3所示。

在环形粘接方案中,每片橡胶环的形状计算较为复杂,加之该金属半膜需要进行翻转,如果采用环形粘接,“环状”胶片脱落风险较大。所以最终选择的粘接方案为“瓜瓣”粘接。

经过计算,“瓜瓣”状橡胶片如图4所示。整个半球状金属半膜表面需要分为8个部分分别进行粘接。

表 2 5 种胶粘剂粘接结果

Tab. 2 Bonding results of five adhesives project

种类	工艺条件	试验现象
瞬干胶 401	室温 30 min	150 ℃, 30 min 后, 粘接强度为 0.13 MPa, 200 ℃时, 9621 橡胶已和 TA1 脱开, 无粘接强度
铁锚 609	室温 30 min	强度低, 手工可以剥离
XY401	室温 1 天	1. 试样 150 ℃, 30 min 后, 粘接强度低, 手工可以剥离 2. 试样 170 ℃, 20 min 后, 强度低, 手工可以剥离, 周边有部分翘起
DG-2	60 ℃固化 4 h	1. 试样 150 ℃, 30 min 后, 外观无变化, 剥离强度大, 900° 2. 试样 200 ℃, 20 min 后, 胶层变成棕色, 趁热取出后, 手工可以剥离, 但冷却后, 胶层回复强度, 手工不能剥离
E-7	100 ℃固化 3 h	1. 100 ℃, 3 h 后, 外观无变化, 剥离强度大, 手工剥离, 只能拉断本体, 胶层良好 2. 试样 150 ℃, 30 min 后, 趁热取出后, 手工不能剥离, 粘接强度大; 冷却后, 不能手工剥离 3. 试样 175 ℃, 30 min 后, 趁热取出后, 手工不能剥离, 粘接强度大; 冷却后, 不能手工剥离 4. 生胶试样 200 ℃, 12 min 后, 胶层未变色, 趁热取出后, 手工不能剥离, 粘接强度大; 冷却后, 不能手工剥离, 只能拉断本体

表 3 DG-2 弯折试验表

Tab. 3 Bending test of DG-2

序号	高温条件	试验现象及原因
1	150 ℃/30 min	弯曲 6 次, 弯曲处开裂; 弯曲 7~15 次, 裂纹局部扩大, 直至弯折 20 次, 裂缝未继续扩大
2	200 ℃/10 min	弯折 3 次, 弯曲处开裂, 弯曲 4~15 次, 裂纹局部扩大, 直至弯折 20 次, 裂缝未继续扩大

表 4 E-7 弯折试验表

Tab. 4 Bending test of E-7

序号	高温条件	试验现象及原因
1	150 ℃/30 min	弯折两次, 粘接层开裂, 主要是胶与钛板粘接失效, 弯折 4~6 次, 裂缝局部扩大, 直至弯折 20 次, 裂缝未继续扩大
2	175 ℃/30 min	弯折三次, 粘接层开裂, 主要是胶与钛板粘接失效, 弯折 4~6 次, 裂缝局部扩大, 直至弯折 20 次, 裂缝未继续扩大
3	175 ℃/30 min	弯折两次, 粘接层开裂, 主要是胶与钛板粘接失效, 弯折 4~6 次, 裂缝局部扩大, 直至弯折 20 次, 裂缝未继续扩大
4	200 ℃/10 min	弯折两次, 粘接层开裂, 主要是胶与钛板粘接失效, 弯折 4~6 次, 裂缝局部扩大, 直至弯折 20 次, 裂缝未继续扩大

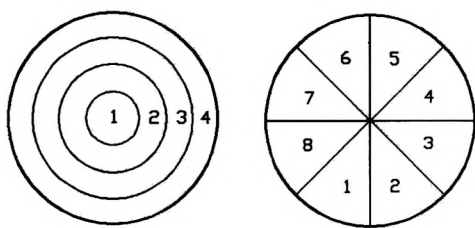


图 3 环形粘接 (左) 和瓜瓣粘接 (右) 示意图

Fig. 3 Schematic diagrams of circular bonding (left) and valvular bonding (right)

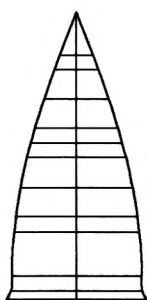


图 4 “瓜瓣”状橡胶片示意图

Fig. 4 Valvular rubber sheet

3.2 粘接流程图

将金属半膜和裁剪好的橡胶片按图 5 所示粘接流程进行粘接。

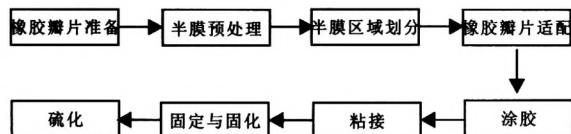


图 5 粘接流程图

Fig. 5 Flow chart of bonding

4 粘接试验

4.1 半膜预处理

首先用细石英砂对金属半膜表面进行粗化处理, 然后用汽油进行整体清洗; 在粘接前, 再用酒精进行二次清洗, 以彻底清除金属半膜表面的油污。

4.2 划线与适配

在金属半膜表面画线, 均分为 8 个区域, 标

出中心顶点和区域编号; 然后按图样进行生胶片裁剪。

将裁好的生橡胶片按照画线在金属半膜表面进行试配, 试配过程中用电吹风进行热定形, 并用剪刀进行适当剪裁, 尽量减小橡胶片之间的缝隙。将试配好的橡胶片按照半膜表面的画线区域对应编号; 编号后, 将所有生胶片取下。

4.3 涂胶与粘接

将配好的 DG-2 胶液用硬塑料片在半膜表面进行涂胶, 涂胶过程也按照金属半膜表面画线区域分区域涂胶, 胶层应在满足涂胶工艺的前提下, 略薄一些。涂胶后, 需在室温下停放 10 min, 让胶液进行一定的自流动, 使胶层厚度更加均匀。

胶液涂好一个区域, 粘接一片生胶片; 按顺序粘接, 粘接过程中, 应从上到下逐步粘接, 防止胶层内混入气泡, 全部粘接完成后, 用木棒从外部对橡胶片进行碾压, 尽量减少胶层内气泡残留; 最后, 对橡胶片间的缝隙用相应大小的 9621 橡胶条进行填充, 尽量减少金属半膜裸露面积。

4.4 固定与固化

为了防止胶液固化过程中橡胶片翘起, 粘好后, 在橡胶表面覆盖 PE 塑料薄膜, 并用透明胶带进行固定。

将粘好的金属半膜放在 60 ℃ 烘箱内固化 4 h; 固化完成后, 拆掉表面的胶带和塑料薄膜。

4.5 硫化

将固化好的复合金属半膜放于 150 ℃ 的烘箱内硫化 30 min, 完成橡胶层硫化。硫化后的复合半膜见图 6。

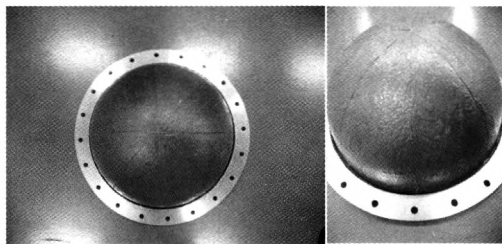


图 6 粘接好的金属半膜

Fig. 6 Metal hemisphere diaphragm bonded with heat insulation layer

5 试验验证

选取采用 DG-2 胶粘剂粘接的复合金属半膜进行热气挤压翻转试验。

试验中,在半膜内侧粘贴测温片,并对半膜内侧贮存液体温度进行温度测试。复合半膜橡胶侧会受到 2 MPa 的热燃气压力,燃气温

度 $< 500\text{ K}$, 试验时间 240 s。在压力作用下,半膜翻转,将内侧的液体挤出。翻转后的半膜见图 7 所示。

从图 7 中可以看出,翻转后,半膜的粘接边缘有部分橡胶层脱落,但内部粘接良好。经分析,半膜边缘的脱落可能是因为重力作用下,胶液下移导致的局部胶层过厚,从而导致翻转时胶层碎裂,橡胶层与金属脱开。



图 7 翻转后的金属半膜

Fig. 7 Inverted metal hemisphere diaphragm

试验完成后,将试验件分解。贴在金属半膜内侧的测温片没有变色,即金属半膜内侧的最高温度没有达到测温片的最低变色温度 ($54.4\text{ }^{\circ}\text{C}$)。根据出液口的温度数据判断金属半膜的温度几乎没有变化。出液口液体温度随时间变化见图 8。

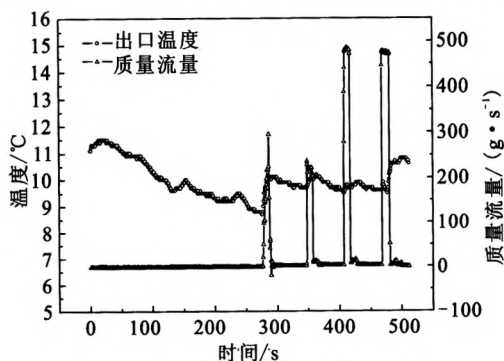


图 8 贮箱出液口温度及流量变化图

Fig. 8 Temperature and flow rate change of liquid at outlet of tank

从图 8 中可以看出,在 0~270 s 时间段,出液口温度有轻微下降,其主要原因是这个时段

内,试验处于调试阶段,环境温度很低,因为贮存液体与环境的热交换而导致测温点温度有所下降;随后随着排液进行,出液口的温度才有轻微上升,虽然注入试验件的热蒸汽温度很高,但因为隔热层的热阻很高,所以在整个排液过程中,液腔温度及出液口温度变化很小,温升几乎为零,完全达到了试验任务的要求。

6 结论

1) 9621 橡胶可以作为钛金属半膜的防热层,能起到很好的隔热作用;半膜翻转后,橡胶层未脱落,满足使用要求。

2) 钛金属半膜与 9621 橡胶的粘接可以采用 DG-2 胶粘剂进行粘接,粘接方法采用热硫化法,经过试验验证, DG-2 粘接效果满足设计要求。

3) 钛金属与 9621 橡胶粘合成的复合半膜可以耐受短时 (240 s) $< 500\text{ K}$ 的温度,可以有效防护高温对半膜内部贮存液体的不利影响。

(下转第 64 页)

参考文献:

- [1] 铸造有色合金及其熔炼联合编写组. 铸造有色合金及其熔炼[M]. 北京: 国防工业出版社, 1980.
- [2] 中国机械工程学会铸造专业分会. 铸造手册-铸造非铁合金[M]. 北京: 机械工业出版社, 2001.
- [3] 罗启全. 铝合金熔炼与铸造[M]. 广州: 广东科技出版社, 2002.
- [4] 董光明, 孙国雄, 廖恒成. 锶在铸造铝硅合金中的变质行为[J]. 特种铸造及有色合金, 2005, 25(3): 146-149.
- [5] 王顺成, 陈彦博, 温景林. 变质剂 Al-Sr 中间合金的制备及其变质效果[J]. 轻合金加工技术, 2003, 31(1): 4-6.
- [6] 曾大新, 苏俊义, 陈勉己. 固体金属在液态金属中的熔化和溶解[J]. 铸造技术, 2000 (1): 33-36.
- [7] 米国发, 朱兆军, 王宏伟, 等. Sr 变质对 Al-Si 合金组织的影响[J]. 铸造技术, 2006, 27(11): 1217-1222.
- [8] 刘建方, 范晓明, 胡寿玉, 等. Sr 变质对 Al-Si 合金组织中铁相形貌影响的研究[J]. 铸造, 2008, 57(9): 956-959.
- [9] 张良明, 廖恒成, 孙国雄. 锶对铸造 Al-Si 合金中铁相的影响[J]. 铸造, 2001, 50(11): 654-657.
- [10] 黄良余. 铝硅合金变质机理的新发展和新观点(下)[J]. 特种铸造及有色合金, 1995 (5): 19-22.
- [11] 郑朝贵, 姚连克, 张启运. 冷却速度和变质剂添加速度对 Al-Si 共晶合金变质作用的影响 [J]. 金属学报, 1982, 18(6): 661-670.
- [12] 鲁薇华, 王汝耀. 锶变质铝硅合金的组织、性能及其变质工艺[J]. 铸造, 1997 (9): 44-49.

(编辑: 张永秀)

(上接第 51 页)

参考文献:

- [1] 王美询. 胶粘剂在金属和橡胶复合制品中的应用[J]. 粘接, 2002, 23(1): 48-49.
- [2] 刘锦春, 姜尚奇, 陈忠海, 等. 橡胶与金属粘接性能的影响因素[J]. 粘接, 2003, 24(5): 10-12.
- [3] 熊焕, 唐国金. 航天运载器及低温贮箱的热防护系统[J]. 导弹与航天运载技术, 2005 (1): 20-25.
- [4] 李想, 徐明会, 魏军光. 丁腈橡胶与钛合金粘接工艺研究[J]. 材料开发与应用. 2006, 21(1): 31-33.
- [5] 彭程纪, 鲍跃进, 陈林. 开姆洛克系列胶粘剂的性质及选用[J]. 特种橡胶品, 1989 (2): 23-31.
- [6] 周莎, 刘勇, 丁玉梅, 等. 橡胶和金属的粘合进展 [J]. 粘接, 2010 (11): 68-71.
- [7] 模具实用技术丛书编委会. 橡胶模具设计应用实例[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003.
- [8] 祝铁军, 张绪刚, 张斌, 等. 用改性环氧胶粘剂粘接硫化丁腈橡胶[J]. 化学与黏合, 2006, 28(2): 131-133.

(编辑: 马 杰)