

V 444.5

TM 242

液氧泵石墨密封材料的研制

张克信 叶广捷 池淑芬

(哈尔滨电研研究所 150030)

摘要:本文介绍了长三甲系列运载火箭第三级液体发动机液氧涡轮泵用炭石墨密封材料的研制及应用概况,并就研制过程中出现的一些技术问题探讨。

主题词:液氧泵 石墨密封材料 研制

一、前言

“八五”期间我国自行研制成功的长征三号甲运载火箭是我国目前高轨道上运载能力最大的新型火箭,它采用多项目前只有少数国家才能掌握的火箭新技术,具有一箭多星的适应多轨道卫星发射要求的能力。以长三甲火箭为芯级,分别捆绑四个、两个液体助推火箭而派生的长三乙、长三丙火箭,同长三甲一起构成了我国商业化、标准化、国际化的系列火箭,它可以覆盖目前国际商业发射市场上几乎全部的通信卫星,是世界上高轨道运载能力最大的火箭群体之一,具有良好的应用前景。

为了满足长三甲运载火箭YF-75发动机液氧涡轮泵对炭石墨密封材料的配套需要,哈尔滨电研研究所承接国家下达的重点军工机械科研项目,从一九九一年始历时五年,经地面台架试验、地面发动机试车直至飞行上天,圆满完成了为其配套的M213TP石墨密封材料研制任务,确保了国家航天“四星工程”重点研制项目的顺利开展。

二、石墨密封材料的应用工况

随着航天事业的发展,高能液体推进剂得到应用,液氧是八十年代发展起来的新型燃料,工作温度 -183°C ,其时粘度只有普通润滑剂的四百分之一,其润滑性能差,同时又是强氧化剂,所以对在液氧环境中使用材料的相容性提出严格要求,即要求密封材料与介质接触时,不允许引起介质产生化学反应(如氧化、分解、爆炸等)以及材料本身变质。同时对低温下石墨材料的自润滑性、耐磨性及脆性也相应提出苛刻条件。液氢的工作温度为 -253°C ,其粘度更低,几乎不存在润滑性。做为大推力氢氧发动机轨道液体燃料及推进剂的涡轮泵关键是液氧发动机的关键部件,而密封技术及主涡轮泵的核心,一旦密封材料出现问题将导致密封失效,液氢液氧发生泄漏,将导致产生爆炸,发射失败的严重后果。

另一方面,涡轮泵的工作压力较高($1.8\sim 2.5\text{MPa}$)、转速高($20000\sim 40000$ 转/分),线速度高达 $50\sim 100$ 米/秒,且密封周围温度相差悬殊(最低处为 -253°C ,最高处为 450°C),尽管飞行时间只有几百秒,但地面要求可靠性极高,为炭石墨研制提出了一系列课题。

三、石墨基体材料的研制

在机械密封付摩擦领域中,炭石墨仍然是目前应用量最大,使用范围最广的一种摩擦付材料。这首先是因为炭石墨材料具有良好自润滑性和低的摩擦系数,石墨的导热率较高,比铁要大两倍,介于铝和软铜之间。它的热膨胀系数小,因而具有很高耐热性和温度急变性能。由于石墨的化学惰性较大,所以能耐大多数酸、碱、盐类溶液以及有机溶剂的侵蚀,加上材料来源方便,价格适宜,可精加工等一系列特点,因此炭石墨材料在国民经济各个领域得到广泛应用。

近些年,从国际上收集到一些国家的炭石墨结构材料样品分析,其材质结构极其细腻,气孔小而少,材质硬度较高但韧性较好。多年来哈碳所的科技人员一直在努力开发以超细粉(材料粒度 $5\sim 10\mu\text{m}$)为基体的细结构石墨材料,积累了大量数据并取得一定成效。因此液氧泵炭石墨密封材料的工艺设计选定以细结构石墨基体为主攻目标,先后解决了超细粉混合均匀性差,粘结剂用量大造成焙烧易产生内裂等技术关键,使基体材料的内在结构、理化性能等有了大幅度提高。

考虑到液氧是强氧化剂,液氢润滑性差且极易气化,虽然工作温度较低;但由于滑动速度高,经一定时间高速摩擦后摩擦副界面温度仍足以使石墨化程度差的炭迅速而大面积氧化,并引起剧烈地磨损。另外,石墨化程度高的炭材料在金属匹配面上形成石墨转移膜的能力较强,对降低石墨的磨损有利,因此选择石墨化程度高的石墨为基体,而不选用硬炭材料。

四、浸渍剂的选择及应用

不管制造石墨基体材料的原材料粒度多细,其制品仍存在不同程度孔隙,为保证气密性及抗氧化需要,基体浸渍仍是不可缺少的重要工序。一些专家指出,在液氧介质中不能使用人造石墨材料,其理由是在炭石墨材料气孔中含有微量乙炔,乙炔将导致液氧爆炸。从这个意义上讲,用于液氧介质中的石墨材料的最终处理后的气孔率应该愈小愈好。

4.1 浸渍剂的选择

近些年炭石墨材料的抗氧化问题,无论在国内或国际上都有了深入研究,并取得一定成效。资料报导,炭石墨制品的氧化率靠内在的表面面积和含灰量的催化作用来控制,为此两种特性应降低至最低值,如灰分一般应 $<1\%$,而无机磷酸盐或硼酸盐浸渍通常用于本目的,有些磷酸盐在高温或低温下对提高对磨膜的形成有促进作用,结果便改善了自润滑性。无机盐浸入石墨气孔中后,可减慢氧气扩散进入炭石墨制品中孔隙速度,不仅可适当提高制品强度,减少渗透率,提高抗氧化能力,也能减少灰分的催化作用。基于此,课题组开展了不同类型磷酸盐浸渍剂的选用试验工作。

4.2 磷酸盐浸渍剂应用及抗氧化性

众所周知,磷酸盐有三种类型:磷酸盐、磷酸一氢盐及磷酸二氢盐,这三种盐在一定条件下可以互相转化,前两种盐除钾、钠、铵盐外,一般都难溶于水。由于磷酸盐熔点较高(通常在 $1000\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 之间),浸渍需复杂设备,因此通常采用易溶于水的二氢盐溶液做为浸渍剂。

课题组对浸渍剂的不同浓度、浸渍工艺及热处理温度等技术参数进行了一系列试验工作,对浸渍热处理后的试样分别在不同温度下(450℃、600℃、700℃、800℃、900℃)按常规方法进行了氧化失重试验,结果表明,经浸渍的石墨材料在900℃时热失重仅为未浸渍同类基体材料的1/4~1/6,抗氧化性能明显提高。

4.3 关于磷酸盐的吸潮性

资料报导,用可溶性盐浸渍炭石墨制品必须仔细进行处理,以避免热析,尤其是在潮湿条件下更是如此,从空气中吸收的水分有助于软化许多无机附加物并使其转变为粘结剂。这就是说,磷酸盐浸渍后特别是在湿度比较大的情况下易出现人们常说的“吸潮”现象,即制品表面出现局部或大面积水珠,严重时出现粘糊状物质,吸潮现象出现,将严重制约密封材料的应用,尤其是在超低温条件下。

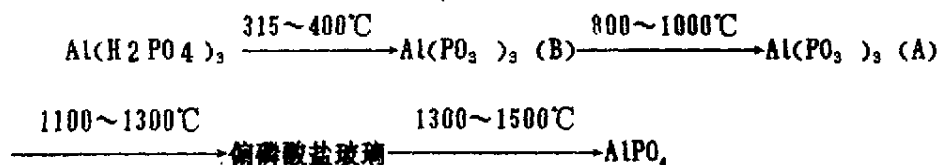
如前所述,浸入石墨制品中的磷酸盐实际上是磷酸二氢盐,在后来的热处理过程中会失去化学结合水并依最终热处理温度进行磷酸盐的相转变,人们通常认为转变物为偏磷酸盐、焦磷酸盐及多聚磷酸盐等。而某些偏磷酸盐在空气中有一定吸湿性,在水中能缓慢溶解和水解。

另一方面,由于在配制磷酸盐浸渍液时,为保证其浸渍效果,一般都过量使用磷酸,浸入制品中的磷酸在热处理过程中会脱水变成偏磷酸:



偏磷酸能吸附空气中的水份而潮解,逐步变成磷酸,磷酸具有吸湿性,易溶于水,和水能以任何比例混合,通常为无色粘糊状物质。

综上所述,可以认为吸潮现象的出现主要是磷酸二氢盐在热处理过程中没有完全转变为不易吸水的磷酸盐。有关磷酸盐的相转变是一个复杂过程,下面以磷酸铝为例,不同温度下的相转变为:



(A)、(B)为不同晶形。

因此可根据浸渍盐的种类,优化其最终热处理温度,不失为一种解决“吸潮性”的途径之一。

关于检验浸渍磷酸盐后是否产生“吸潮”的办法除采用湿热箱一类专用设备仪器进行强化试验外也可以采用化学方法。前者的试验条件为:试验温度38~45℃,相对湿度80~95%,试验时间不少于72小时,观察其制品表面是否出现水珠及析出粘糊状物,若无则认为不吸潮。化学方法已将浸后石墨材料在蒸馏水中煮沸3~4小时,加入适量 AgNO_3 ,若无黄色磷酸盐沉淀生成,证明浸入石墨制品中的磷酸盐不水解。

五、M213TF石墨密封材料的应用效果

经过课题组反复试验和攻关,其间研制定型的M213TF石墨材料先后突破了介质相容性试验、摩擦磨损试验、吸潮及储存性试验、地面液氮台架试验、发动机长、短程试车等考核,并于九四年首次参加运载火箭发射上天,达到了长三甲YF-75发动机液氧泵密封材料的技术配套要求,为我国航天工业发展做出应有贡献。

参 考 文 献

- (1) 张伟刚等 炭材料抗氧化研究进展 炭素 施2 1997
- (2) “862”工程YF-75发动机用M213TF石墨密封材料鉴定资料 1996·9
- (3) “862”工程发动机涡轮泵石墨密封试验报告 航天11所 1996·7