

影响肼在304L不锈钢推进剂箱中 长期贮存的因素

近20几年来,单组元推进剂-肼已成功地应用于卫星与空间推进系统上。但控制肼与金属贮箱表面接触处的分解率的基本因素和机理还没有完全了解。

在贮存期间,无水肼主要分解为氨和不溶解的氮,因而,使贮箱压力在寿命期慢慢地上升。其分解机理是由于贮箱表面上的非均匀催化作用和液体容积内的均匀催化作用结合在一起控制的。对影响压力上升的因素要彻底地了解,以保证这些因素在催化剂贮存装置(PSA)设计、制造、加注和验收试验时合理地规定和控制。这对贮箱采用球胆或薄膜时更为重要,此时液面上的最大空间压力必须有一限值,以保证结构外形在临界“允许”状态下,可以预测和再现,并保证良好的连续排泄特性。因此,了解和控制了决定PSA中压力上升率的因素对战略推进系统中可靠地推广应用肼有很大意义。

一、推进剂贮存装置(PSA)

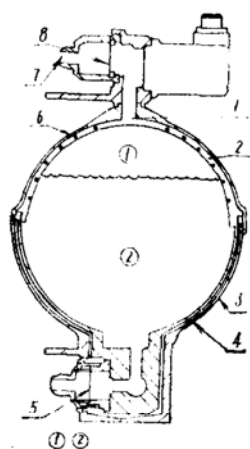


图1 燃气发生器贮箱结构(与肼接触的材料
304L-615cm²; 347-3.3cm²)

1.膜片的气端(真空) 2.膜片304L耐腐蚀不锈钢 3.外壳A286 4.衬304L耐腐蚀不锈钢 5.液体爆破膜347耐腐蚀不锈钢 6.稳定环304L耐腐蚀不锈钢(Au/Ni黄铜) 7.气体压力 8.爆破薄膜

① 液面上空间120cm³ = 8.0% (60℃时)初始空间压力 $4.137 \times 10^4 \sim 4.482 \times 10^4 \text{Pa}$ (氮)。

② 肼1.212kg, $1.211 \pm 0.00907 \text{kg}$, 参见Bell规范8803—947047。

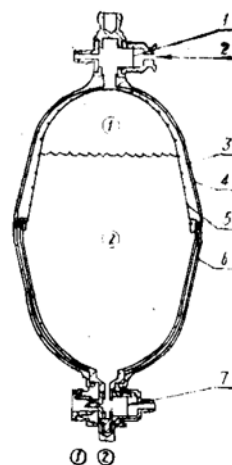


图2 姿态控制系统贮箱结构(与肼接触的材料304L-1889cm², 347-3.3cm²)

1.爆破膜片 2.气体压力 3.膜片304L耐腐蚀不锈钢 4.外壳A286 5.稳定环, 304L耐腐蚀不锈钢(Au/Ni黄铜) 6.衬, 304L耐腐蚀不锈钢 7.液体爆破膜347耐腐蚀不锈钢

① 液面上空间959cm³ = 15% (60℃时)初始空间压力 $6.895 \times 10^4 + 6.895 \times 10^3 \text{Pa}$ (氮)

② 肼5.382kg, $5.3705 \pm 0.02948 \text{kg}$ 。

较小的燃气发生器贮箱(GG PSA)装有1.21kg肼, 在60℃时具有8%的标定空间容积, 它的设计和验收试验要保证29℃下10年贮期后空间压力不超过60℃时贮箱与肼处于平衡状态下的允许压力限值, $1.4824 \times 10^6 \text{Pa}$ 。同样, 姿态控制系统贮箱(ACS PSA)装有5.37kg的肼, 在60℃时具有15%的标定空间容积, 允许压力限值为 $7.929 \times 10^5 \text{Pa}$ 。设计和制造这两类贮箱必须满足以下基本要求:

1. 推进剂容器为双层, 中间抽真空。
2. 保证监控肼的泄漏或空气进入真空间隙。
3. 从加注日期算起, 最小安全可靠的寿命为10年。

表1 贮箱的主要设计参数

参 数	ACS PSA	GG PSA
材 料	304 L	304 L
内表面面积 (cm^2)	1892	618
标定空间容积 (60℃), (cm^3)	959	112
推进剂质量 (kg)	5.38	1.21
初始空间压力 (Pa)	6.895×10^5 $\sim 7.584 \times 10^5$	4.137×10^4 $\sim 4.482 \times 10^4$
PPL (Pa)	7.929×10^5	1.4824×10^6

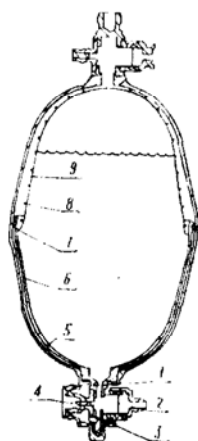


图3 PSA结构外形材料

1. 加注和排泄阀、壳体/液体出口(槽焊, 304L/304L)
2. 爆破膜片347/304L
3. 爆破膜片/液体出口(槽焊, 304L/304L)
4. 活动塞347/304L
5. 衬/液体出口(槽焊, 304L/304L/304L)
6. 衬304L
7. 衬/膜片(环缝焊, 304L/304L)
8. 加强环位置, 焊于膜片(308L/304L)
9. 膜片, 304L耐腐蚀不锈钢。

表2 肼的技术规范和典型分析

组 分	8803— 947047	MIL-P-26536 更改 2	典型 分析
肼, % W/W	98.5max	98.5	99.0
水, % W/W	1.0max	1.0	0.56
氨, % W/W	0.4max	—	0.10
苯胺, % W/W	0.5max	0.5	0.33
氯, ppm	5max	5.0	1.2
CO ₂ , ppm	50max	30	20
腐蚀性, ppm.Fe	10max	—	—
颗粒, mg/l	1.0max	1.0	0.27
非挥发残余物, ppm	无要求	50	—
其它挥发碳素物, ppm	无要求	100	—
铁, ppm	无要求	2	0.61
镍, ppm	无要求	—	0.02
铬, ppm	无要求	—	—

二、PSA压力上升特性

Sutton[1,2]做了大量试验后指出, 经过较长期贮存后压力上升率成倍下降, 其变化由1.1到3.0。这种特性的原因, 目前还不清楚, 但可以认为, 由于贮箱表面上的活性材料消失, 使非均匀率下降, 均匀率上升, 从而引起分解率大大下降, 其速度取决于原表面的性质和推进剂的质量。

贮箱寿命定义为29℃时的贮存时间, 在此期间空间压力达到贮箱和肼的温升到60℃时的允许压力限值。贮箱寿命和压力上升率的相互关系由下式确定

$$\left[\frac{dP}{dt} \right]_{60^{\circ}\text{C}} = \frac{9.8(PPL - P_0)}{L_s}$$

式中 $\left[\frac{dP}{dt} \right]_{60^{\circ}\text{C}}$ ——压力上升率(Pa/a);

PPL——允许压力限值(Pa);

$(PPL)_{\text{ACS PSA}} = 7.924 \times 10^5 \text{Pa}$

$(PPL)_{\text{GG PSA}} = 1.482 \times 10^6 \text{Pa}$

P_0 ——29℃时的初始空间压力(Pa);

L_s ——贮箱寿命(a)。

三、影响压力上升特性的因素

1. 试验条件的控制

在60℃下, 72小时验收试验期间内压力上升有变化, 一般的从 ACS PSA 的 $0.689 \times 10^3 \text{Pa}$ 上升到 GG PSA 的 $6.89 \times 10^3 \text{Pa}$ 。因此, 控制试验条件很重要, 以保证实测的压力上升率受试验期间的温度或漏损率变化的影响不大, 试验条件如下:

温度, ℃ 59~61

72小时内温度的变化, ℃ ± 0.02

最大允许漏损率, Pa/h

ACS PSA 0.358×10^3

GG PSA 0.117×10^3

温度从两方面影响实测的压力上升率:

(1) 59~61℃之间的温度变化按照 Arrhenius 方程^[1]影响分解率;

(2) 72小时验收试验期间的温度变化会引起分解率、空间容积、固定的空间气体压力和肼的蒸汽压的变化。

验收试验期间, GG PSA 的空间压力近似为 $8.274 \times 10^4 \text{Pa}$, 而 ACS PSA 近似为 $1.1376 \times 10^5 \text{Pa}$ 。因为试验期间的漏损率对 ACS PSA 将趋向减少实测的压力上升率, 而对 GG PSA, 则是增加实测值。

由表 3 可看出, 在最坏的条件下, ACS PSA 的压升测量值有很大误差。然而, 对 GG PSA 压升值的误差很小, 从而在确定贮箱寿命变化时不必考虑。

2. 贮箱的主要设计参数

(1) 贮箱材料(见表 4)

(2) 贮箱容积和推进剂质量

表 3 在60℃下验收60试验期间
压力上升测量中的误差

参数影响 ΔP	$\Delta P(\text{Pa})$	
	ACS PSA	GG PSA
85年的 ACS PSA 和 125 年的 GG PSA 的 ΔP (72小时, 60℃)	689	5860
温度 59~61℃	± 517	± 434
温度变化 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$		
• 分解率	± 6.894	± 58.60
• 压力、体积、温度效应	± 62.05	± 41.37
• 蒸汽压力效应	± 110.32	± 110.32
• 空间容积效应	± 131.00	± 165.47
漏损	-20.68	± 110.32
总的	+358.53 -379.21	+917.0 -806.69
$\frac{\Delta P_{\text{max}}}{\Delta P_{\text{min}}}$ 比率	3.4	1.3

表4 材料规格

组 分 %W/W	ASTM 240	304 L	8803—947008	ASTM240分析	
				衬	膜 片
C max	0.03	0.03	0.04	0.029	0.018
Mn max	2.0	2.0	2.0	1.50	1.36
P max	0.045	0.045	0.040	0.02	0.017
S max	0.03	0.03	0.03	0.015	0.008
Si max	1.0	1.0	1.0	0.52	0.69
Cr	18~20	18~20	18~20	19.45	18.06
Ni	8~12	8~12	8~9.5	10.52	9.68
N ₂ max	0.10	无要求	0.15	—	—
Mo max	无要求	无要求	0.50	—	—
Cu max	无要求	无要求	0.50	—	—
Fe	剩余量	剩余量	剩余量	67.95 Cr/Fe = 0.286	70.17 Cr/Fe = 0.250

60℃时的空间容积分布图见图4，由此可以得出结论，空间容积的变化对观察贮箱寿命和压力上升率变化不是主要因素。

(3) 贮箱容积随空间压力变化(见图5)

表5 推进剂质量容差对贮箱
空间容积的影响

参 数	ACS PSA	GG PSA
推进剂质量 (kg)	5.37	1.21
容 差 (kg)	0.029	0.009
60℃时空间容积容差 (cm ³)	±30	±9
60℃时平均空间容积 (cm ³)	959	112

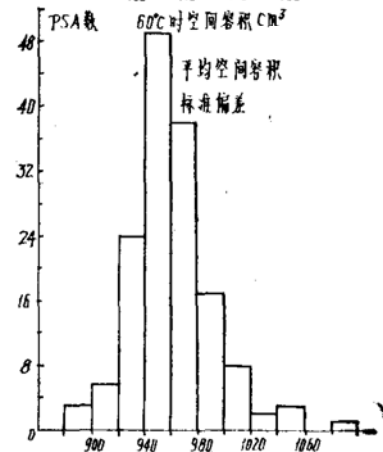
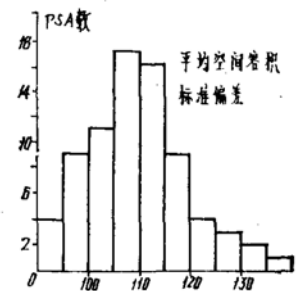


图4 ACS PSA和GG PSA空间容积

3. 制造与加工

Bellerby 和 Benneff^[3] 指出, 304L ACS PSA中肼的催化分解主要是40℃到80℃之间和CO₂小于~50ppm的非均匀过程(图6)。因此, 贮箱表面的物理和化学性质在确定总的分解率和压力上升性质中起着主要作用。而衬-膜片和PSA组合件的制造和加工操作又决定贮箱内表面的物理和化学性质。

Horton指出, 减少试样表面粗糙度和增加Cr/Fe的比率使分解率显著地下降, 使非均匀分解率下降到可忽略不计。而对其它系统, 如钛 6A14V/肼^[3], 则均匀率可认为是主要的。

4. 贮箱中推进剂质量

PSA的推进剂质量取决于推进剂的规格和分析、加注设备的设计和操作以及对操作的控

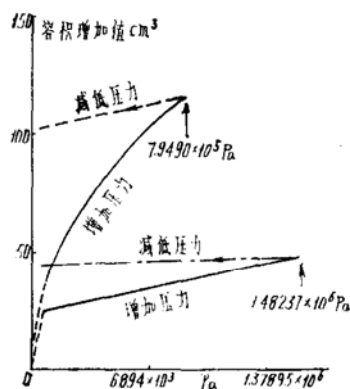


图5 贮箱容积随空间压力变化

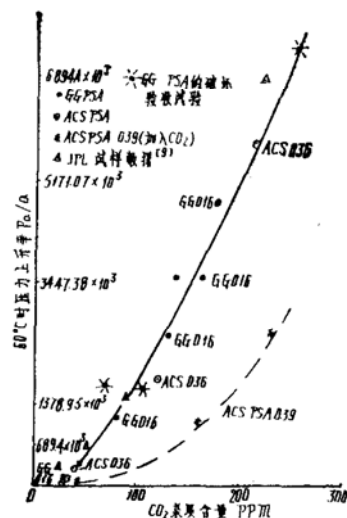


图6 CO₂ 对压力上升率的影响

制和质量检验。

四、结 论

1. CO₂含量低于50ppm时, 影响非均匀分解率的主要因素是贮箱的制造和加工操作, 其决定了内表面的物理化学性质。
2. 贮箱内表面电抛光可使分解率显著地下降。
3. 在制造和加工中, 缩减和较好地控制HNO₃/HF酸洗操作, 能达到同样效应。
4. CO₂杂质对分解率有显著的效应。在含量约50ppm以上时, 与溶解的金属铁有关的均匀率成为主要的。
5. CO₂含量小于50ppm时, 仍不能对分解率有强烈的影响。然而, 这一关系被表面断面和化学性质的变化所掩盖。
6. 肼中其它杂质偶然可能引起均匀分解率增加, 使它成为主要因素。但是, 这一问题还未得到完满解决。
7. 在给定分解率的情况下, 贮箱空间容积直接影响压力上升率。在制造、验收试验和加注时能把空间容积控制到使它影响压力上升率的变化为最小。

申 炎 编译自(AIAA-85-1298)