

# Badania dysz grafitowych nasyconych grafitem pirolitycznym

## *Investigation of graphite nozzles impregnated of pyrolytic graphite*

*Bogdan Florczak<sup>1)</sup>, Zygmunt Pierechod<sup>2)</sup>, Wojciech Wójtowicz<sup>3)</sup>, Tomasz Salaciński<sup>1)</sup>*

*1) Instytut Przemysłu Organicznego, ul. Annopol 6, 03-236 Warszawa, PL*

*2) JMD Daniel Technologie, Goszczyńskiego 25/31 lok. 31, 02-610 Warszawa, PL*

*3) Zakłady Metalowe „MESKO” S. A., ul. Legionów 122, 26-111 Skarżysko-Kamienna, PL*

***Streszczenie:** Przedstawiono wyniki prac związanych z poprawą właściwości użytkowych dysz wykonanych z grafitu elektrodowego stosowanych w pocisku „Strzała 2M”. W tym celu zastosowano procesy CVI (Chemical Vapour Infiltration) przy czym materiałem modyfikującym strukturę elektrografitu był grafit pirolityczny otrzymywany poprzez pirolizę propanu. Przeprowadzone badania spalaniem nasyconych dysz potwierdziły słuszność przyjętej koncepcji prowadzonych prac.*

### 1. Wstęp

Skuteczność pocisku raketowego na paliwo stałe, pomijając działanie układu sterowania, w dużym stopniu zależy od właściwej pracy silnika, w którym dysza jest jednym z najważniejszych elementów. Jest ona narażona na oddziaływanie bardzo wysokiego ciśnienia i temperatury strumienia gazowych produktów spalania paliwa. Działanie tych czynników na dyszę o nieodpowiedniej trwałości może spowodować zwiększenie jej przekroju krytycznego (erozję), co w konsekwencji powoduje obniżenie ciśnienia w komorze spalania, niekiedy spadek siły ciągu, a nawet przerwanie pracy silnika.

W zależności od warunków pracy silników raketowych na paliwo stałe można przeciwdziałać erozji dysz stosując:

- materiały o dobrej przewodności cieplnej,
- intensywne chłodzenie ścianek dyszy,
- materiały żarowytrzymałe i żaroodporne.

Ze względu na bardzo złożony charakter zjawisk fizyko-mechanicznych, wpływających na zachowanie się materiału konstrukcyjnego dyszy, nie zostały dotychczas opracowane niezawodne kryteria i zależności teoretyczne pozwalające na wybór najodpowiedniejszych materiałów dyszy.

O wyborze materiału na wykonanie dyszy pocisku kierowanego na paliwo stałe decydują głównie takie parametry jak: temperatura produktów spalania paliwa i ich skład chemiczny oraz wymiary i konstrukcja silnika raketowego. Do wykonania takich dysz stosuje się trudnotopliwe metale (W, Mo, Ta), materiały ceramiczne (głównie SiC), kompozyty węgiel-węgiel, grafity elektrodowe (elektrografity) oraz grafit pirolityczny (pirografit). Jednym z bardzo interesujących materiałów jest grafit pirolityczny z uwagi na jego unikatowe właściwości, takie jak:

- zachowanie (w warunkach nieutleniających) prawie niezmiennej wytrzymałości mechanicznej do bardzo wysokich temperatur –  $T \approx 3300$  K,
- odporność na działanie wysokich temperatur,
- bardzo wysoka odporność na gwałtowne zmiany temperatury (wstrząsy ciepłe),
- odporność na erozję i korozję przez ciekłe żuźle i metale,
- odporność na działanie kwaśnych i alkalicznych ośrodków ciekłych i gazowych,
- większa odporność na działanie atmosfer utleniających w stosunku do innych materiałów węglowych,
- brak porowatości otwartej i zamkniętej,
- wysoka czystość,

- dobra obrabialność mechaniczna,
- brak zwilżalności przez ciekły krzem i ciekłe metale.

W pociskach kierowanych grafit pirolityczny można zastosować jako materiał:

- modyfikujący właściwości dysz wykonanych z grafitu elektrodowego,
- konstrukcyjny dysz,
- pozwalający w złożonych konstrukcjach dysz zastosować materiały o niskich właściwościach fizyko-mechanicznych.

Każde z tych zastosowań wymaga odmiennego rozwiązania technologicznego, wynikającego z konstrukcji dysz, a także charakteru pirolizy. Materiałem o podobnych właściwościach są grafity elektrodowe, zwłaszcza o wysokiej gęstości. Przykładem jest dysza stosowana w przedziale napędowym pocisku „Strzała 2M”, która wykonana jest z elektrografitu typu NKN II produkcji krajowej.

Pierwotnie w konstrukcji tego wyrobu stosowano importowane dysze wykonane w całości z grafitu pirolitycznego, których dopuszczalne wymyście średnicy przekroju krytycznego wynosiło 12,7 mm (przy nominalnej 12,5 mm). Uniezależnienie się od dostawcy z importu było przyczyną, dla której wprowadzono grafit elektrodowy do konstrukcji dyszy. Konsekwencją tego było jednak zwiększenie dopuszczalnego wymyścia średnicy przekroju krytycznego do wartości 13,5 mm.

Zasadniczym celem przeprowadzonych prac było określenie skuteczności wprowadzenia do procesu wytwarzania dyszy wykonanej z grafitu elektrodowego procesu nasycania grafitem pirolitycznym stosując metodę CVI (*Chemical Vapour Infiltration*) [1÷3]. O słuszności tego typu podejścia były wyniki prac prowadzonych w Stanach Zjednoczonych, które dotyczyły pokryć z grafitu pirolitycznego na dyszach pocisków rakietowych [1].

## 2. Nasycanie dysz z grafitów elektrodowych

Grafity elektrodowe o wysokiej gęstości używane jako materiał dysz otrzymuje się poprzez zastosowanie procesów wielokrotnego nasycania, polegających na kilkukrotnej impregnacji elementów grafitowych syciwem pakowym lub smołowym i ich wypaleniu. Można też stosować jako materiał syciwa żywice fenolowo-formaldehidowe lub furanowe. Syciwem może być także grafit pirolityczny.

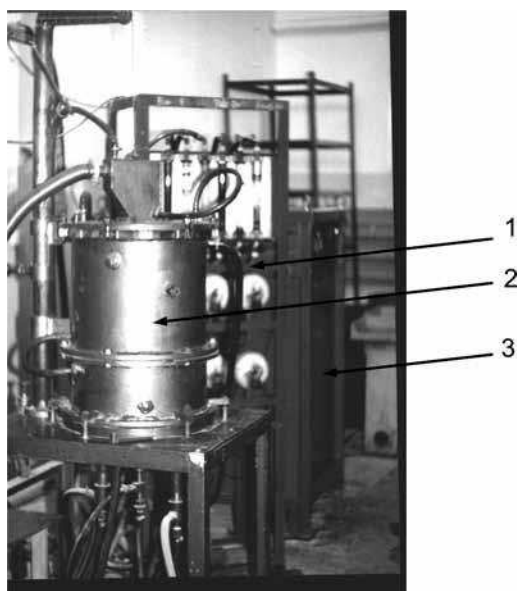
Do najważniejszych właściwości, które mają istotny wpływ na proces nasycania, należy zaliczyć porowatość (P). Należy dodać, że z porowatością – prócz przepuszczalności cieczy i gazów – związana jest również wytrzymałość termiczna, wytrzymałość mechaniczna, przewodnictwo cieplne i elektryczne. Ścisłe z porowatością związana jest tzw. nasiąkliwość wodą (N). Wielkość ta w zasadzie odpowiada objętości porów otwartych. Poza tym ważnym parametrem charakteryzującym wyroby z grafitu jest gęstość pozorna, która jest odwrotnie proporcjonalna do porowatości [4].

Nasycaniu poddawano oryginalne dysze wykonane z grafitu NKN II, którego właściwości wynoszą:

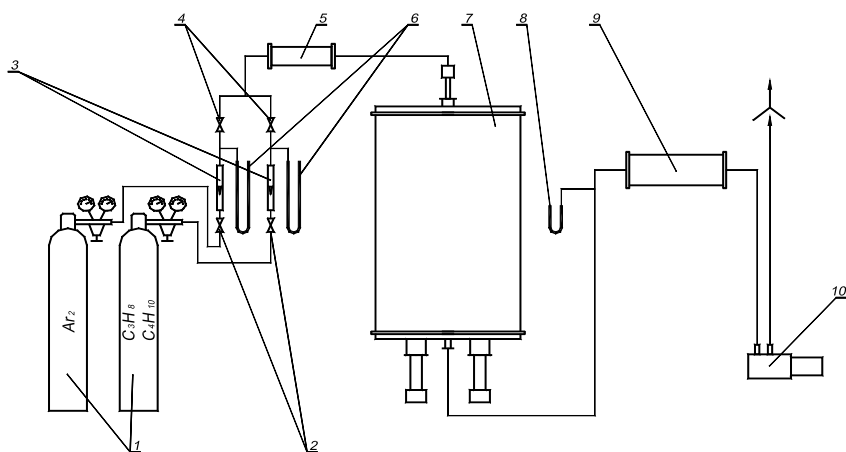
- gęstość pozorna: nie mniejsza niż 1,83 g cm<sup>-3</sup>,
- porowatość:  $P_{\max} = 12,1\%$ ,
- nasiąkliwość:  $N_{\max} = 6,1\%$ .

### 2.1. Stanowisko do nasycania

Procesy nasycania przeprowadzano stosując stanowisko przedstawione na rys. 1. Natomiast na rys. 2 przedstawiono schemat stanowiska.



**Rys. 1.** Stanowisko do pirolizy węglowodorów: 1) układ zasilania w wodę chłodzącą; 2) piec wysokotemperaturowy; 3) zasilacz energetyczny.



**Rys. 2.** Schemat stanowiska do nasycania: 1) butle z gazami; 2) zawory regulacyjne; 3) rotametry; 4) zawory dozujące; 5) mieszalnik; 6) manometry; 7) piec; 8) manometr rtęciowy; 9) filtr; 10) pompa próżniowa.

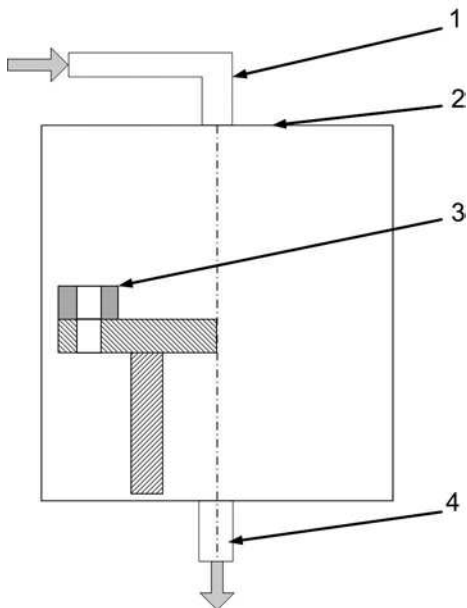
Jako prekursor węglowy w procesie nasycania stosowano propan techniczny pobierany z butli o składzie (w procentach molowych): propan – 95,8%, propylen – 3,1%, izobutan - 1%, buten 1 – 0,04%, izobutylen – 0,06%. Jako gaz rozcieńczający stosowano argon spawalniczy spełniający wymagania normy EN 436.

## 2.2. Badania nad procesem nasycania

W celu określenia warunków nasycania dysz, nasycaniu poddano próbki w kształcie tulei wykonane z grafitu NKN II. Procesy nasycania wykonano w różnych warunkach, w których zmiennymi były: ciśnienie procesu, natężenie przepływu prekursora węglowego, natężenie przepływu gazu obojętnego, czas trwania procesu.

Procesy nasycania przeprowadzono w temperaturze  $T = 2270 \text{ K}$  i pod ciśnieniem  $p = (3,3 \div 10,6) \text{ hPa}$ . Natężenie przepływu propanu zmieniano w zakresie  $V = (3,3 \div 11,2) \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ , natomiast argonu  $V_a = (0 \div 11,2)$

$\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$ . Zmieniano także czas poszczególnych procesów, które trwały (3, 6 lub 9) h. Sposób montowania próbek w komorze pieca przedstawiono schematycznie na rys. 3. Po procesie nasycania oznaczano gęstość pozorną, porowatość i nasiąkliwość grafitów. Przeprowadzono także pomiary wymiarów próbek i wykonano zglądy metalograficzne. W zależności od zastosowanych parametrów procesu nasycania uzyskiwano szybkości zmiany masy próbki do  $0,187 \text{ mg h}^{-1}$ , natomiast szybkość zmiany średnicy wewnętrznej próbki do  $28 \mu\text{m h}^{-1}$ .



**Rys. 3.** Schemat ilustrujący sposób montowania próbek w komorze pieca: 1) wprowadzenie gazów do pirolizy; 2) komora pieca; 3) tulejka; 4) odprowadzenie gazów popirolitycznych.

Przeprowadzone pomiary gęstości pozornej, porowatości oraz nasiąkliwości próbek po nasyceniu wykazały wzrost tej pierwszej i spadki obu pozostałych. Przeprowadzona obserwacja wykonanych zglądów metalograficznych w świetle spolaryzowanym w powiększeniu 200-krotnym wykazała, że zmiany właściwości próbek spowodowane są przede wszystkim odkładaniem się grafitu pirolitycznego na ich powierzchniach. Obserwowano także występowanie w próbkach przypowierzchniowych warstw nasyconych grafitem pirolitycznym o małej grubości. Otrzymywana nasycona warstwa była o bardzo małej grubości (max. 0,025 mm) i stanowiła pomost łączący odłożony grafit pirolityczny z elektrografitem po procesach nasycania grafitów. W tab. 1 przykładowo podano zastosowane parametry procesu nasycania, a także otrzymane wyniki pomiarów ich właściwości.

**Tab. 1.** Parametry nasycanie próbek i ich właściwości po nasyceniu.

Lp	Przepływ		Temperatura procesu, [K]	Ciśnienie procesu, [hPa]	Czas procesu, [h]	Gęstość pozorna, [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	Porowatość, [%]	Nasiąkliwość, [%]
	propanu, $\text{dm}^3/\text{h}$	argonu, [ $\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$ ]						
1	6,7	-	2270	2,7	6	1,83	11,2	5,1
2	6,9	6,5	2270	5,3	6	1,86	5,2	2,4
3	11,2	5,1	2270	5,3	3	1,88	4,6	2,1

Na podstawie otrzymanych wyników określono warunki procesu nasycania dyszy grafitowej: temperatura - 2270 K, ciśnienie - 5,3 hPa, natężenie przepływu propanu -  $6 \text{ dcm}^3 \text{h}^{-1}$ , natężenie przepływu argonu -  $6 \text{ dcm}^3 \text{h}^{-1}$ , czas procesu - 6 h, ilość dysz poddanych nasyceniu w jednym procesie - 6 sztuk. Nasyceniu poddano 12 sztuk dysz, z których do dalszych badań wybrano losowo 4.

### 3. Badania dysz

Badane dysze poddano badaniom spalaniem na stacjonarnym stanowisku badawczym stosując komorę grubościenną. Dodatkowo do badań włączono 2 sztuki dysz oryginalnych wykonanych z grafitu NKN II. Badane dysze zamontowano w tulei zgodnie z procesem technologicznym. Należy podkreślić, że badania te są najbardziej miarodajne w ocenie tego typu wyrobów. Stosowano oryginalne elementy pirotechniczne, a także elementy konstrukcyjne wnętrza komory spalania silnika. Przed badaniami spalaniem na hamowni termostatowano silnik każdej dyszy w temperaturze 323 K. Po badaniach wykonano pomiary wypalenia w przekroju krytycznym dysz na mikroskopie warsztatowym. Na ich podstawie określono erozyjne zużycie dysz E ze wzoru:

$$E = (D_e - D_n) / D_n \times 100\%$$

gdzie:  $D_e$  – maksymalna średnica przekroju krytycznego dyszy po spalaniu,  $D_n$  – średnica nominalna przekroju krytycznego dyszy (12,5<sup>+0,035</sup> mm).

Wyniki obliczeń erozyjnego zużycia dysz przedstawiono w tab. 2, w której dysze 1 ÷ 4 wykonane były z nasyconego grafitu, a dysze 5 i 6 z grafitu NKN II.

**Tab. 2.** Wyniki badań spalaniem dysz na hamowni.

Nr dyszy	1	2	3	4	5	6
Erozja dyszy, E [%]	1,6	2	1,8	2	3,9	5,5

W badanych dyszach nie stwierdzono wypaleń przekroju krytycznego ponad wymiary dopuszczalne. Dla dysz nasyconych maksymalny wzrost średnicy przekroju krytycznego nie przekroczył 12,9 mm.

### 4. Wnioski

W wyniku przeprowadzonych prac można stwierdzić, że wprowadzenie procesów nasycania grafitu pirolitycznego dla dysz wykonanych z grafitu elektrodowego zdecydowanie podwyższa ich właściwości użytkowe. Jest to wynikiem wprowadzenia w strukturę elektrografitu grafitu pirolitycznego i wytworzeniu z tego materiału warstwy ochronnej na powierzchniach wewnętrznych dyszy. Zastosowana technologia nie jest skomplikowana i wymagająca pod względem technologicznym, natomiast wprowadza nową jakość i z powodzeniem może być zastosowana w nowych konstrukcjach dysz.

### Podziękowanie

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2010 jako projekt rozwojowy.

### Literatura

- [1] E.L. Olcott, *Development of Pyrolytic Graphite Coatings for Rocket Nozzles*. Space Technology&Rocket Engines. 1968.
- [2] S. Jonas, S. Kluska, E. Wałasek, *Modyfikacja mikrostruktury materiałów węglowo-grafitowych metodą PCVI*. Ceramika, Polski Biuletyn Ceramiczny. Vol. 76, 2001.
- [3] S. Jonas, *Transport masy w procesie chemicznej krystalizacji z fazy gazowej (CVD)*. Inż. Materiałowa 6, 1989.
- [4] M. Lebieziejewski, M. Szudek, *Wyroby z węgla i grafitu*. WN-T, Warszawa, 1970.