

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

AGH UNIVERSITY OF SCIENCE
AND TECHNOLOGY

AGH

DEGRADACJA WĘGLIKA WOLFRAMU
W CIEKŁYM CYRKONIE PROCESEM
PROWADZĄCYM DO WYROBU
KOMPOZYTOWYCH SILNIKÓW RAKIETOWYCH

<http://home.agh.edu.pl/~grzesik>

1. M. B. Dickerson, Z. Grzesik, K. Sandhage, "Nowa generacja materiałów kompozytowych wytwarzanych metodą PRIMA-DCP", in Proc. 7th Polish Corrosion Conference, p. 560-564, 17-21.06.2002, Kraków, Poland.
2. Z. Grzesik, M. B. Dickerson, K. Sandhage, "Heterogeniczna reakcja węgliku wolframu z cyrkonem w środowisku ciekłego Zr_2Cu ", in Proc. 7th Polish Corrosion Conference, p. 575-578, 17-21.06.2002, Kraków, Poland.
3. Z. Grzesik, M. B. Dickerson, K. Sandhage, "Incongruent reduction of tungsten carbide by a zirconium-copper melt", Journal of Materials Research, **18**, 2135-2140 (2003).

Klasyfikacja chemicznych silników raketowych

- silniki raketowe na paliwo stałe
- silniki raketowe na paliwo ciekłe
- hybrydowe silniki raketowe

Wahadłowiec kosmiczny *Columbia*



Pocisk przeciwokrętowy *Exocet*



Przeciwpancerny pocisk kierowany *BGM-71 TOW*



Pocisk ziemia-powietrze *FIM-92 Stinger*



Zalety silników na paliwo stałe

- prosta budowa
- brak części ruchomych
- niezawodne działanie
- duża moc
- relatywnie niskie koszty

Składniki paliw stałych

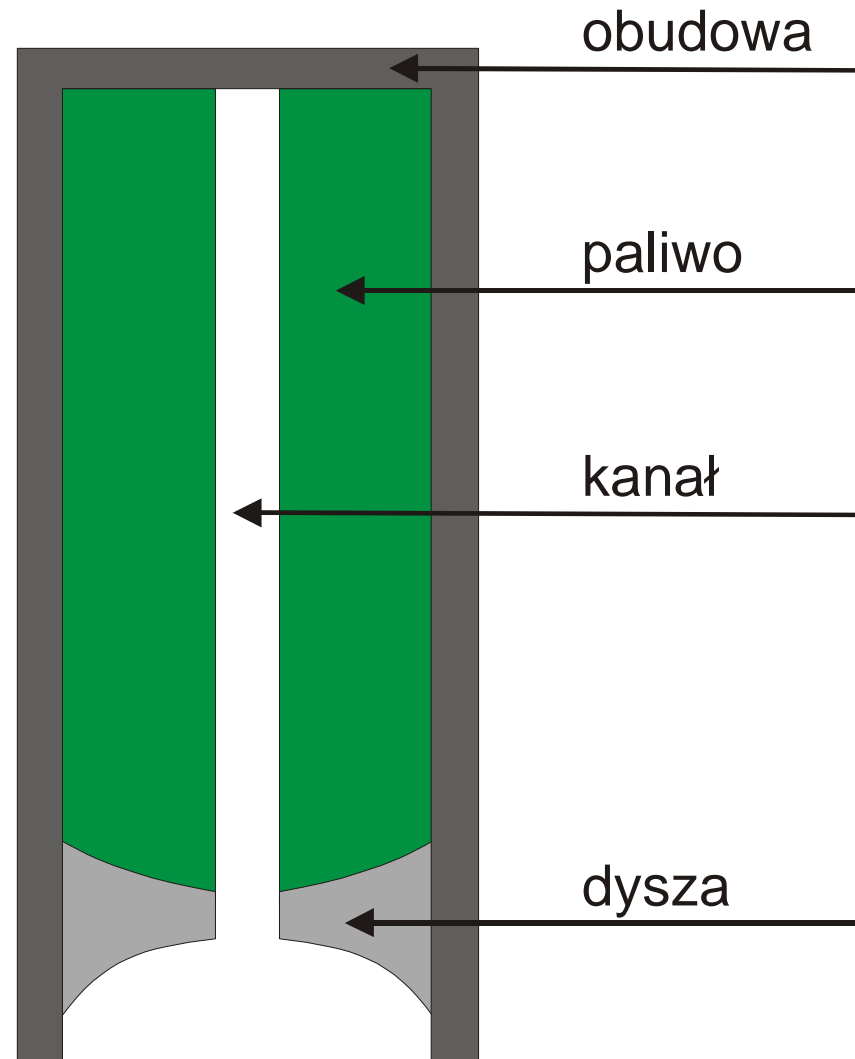
- nitroceluloza
- nitrogliceryna
- polibutadien
- nadchloran amonowy
- polichlorek winylu
- poliuretan
- glin, beryl

Typowe warunki eksploatacyjne dysz pocisków raketowych



- temperatura: ~ 2500 °C
- prędkość wylotowa gazów: ~ 2500 m/s
- czas trwania ciągu: 10 s

Schemat silnika raketowego zasilanego stałym materiałem pędnym



Kompozyty z metali wysokotopliwych i ich węglików

- duża twardość
- wysoka odporność na ścieranie, pełzanie i pękanie
- odporność na szoki termiczne
- stosunkowo niski ciężar właściwy

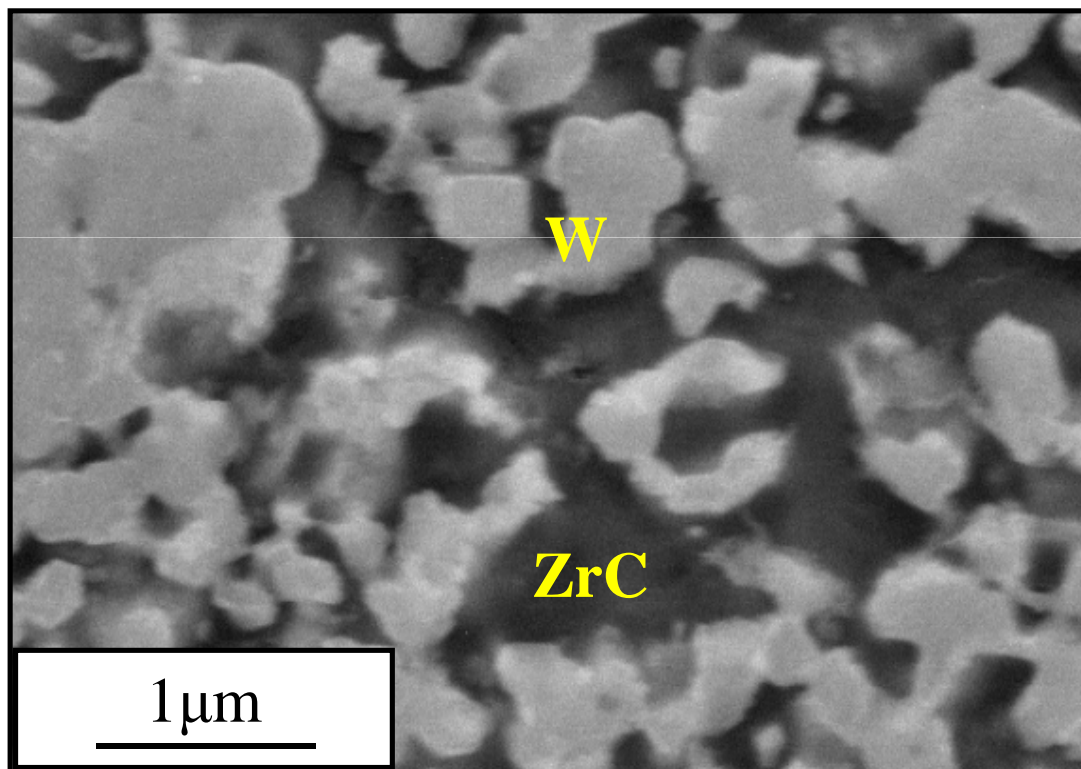
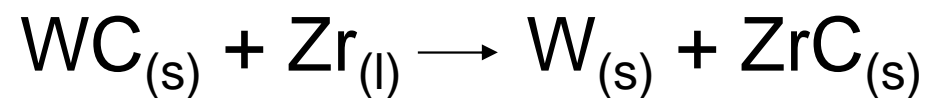
Kompozyty W/ZrC

- temperatura topnienia: ~ 3000 °C
 $T_W = 3410$ °C, $T_{ZrC} = 3540$ °C
- mała prężność par
- podobne współczynniki rozszerzalności termicznej w zakresie temperatur 25 – 3000 °C:
 $\alpha_W = 4,5 \cdot 10^{-6} - 9,2 \cdot 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$
 $\alpha_{ZrC} = 4,0 \cdot 10^{-6} - 10,2 \cdot 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$
- gęstość: $\rho(W/ZrC) = 12.9 \text{ g/cm}^3$
 $\rho(ZrC) = 6.6 \text{ g/cm}^3$; $\rho(W) = 19.3 \text{ g/cm}^3$
- duża wytrzymałość na pękanie

Wady dotychczasowych metod

- znaczny stopień komplikacji procesu
- zdeformowane kształty wyrobów
- stosowanie wysokich temperatur ($\sim 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- wysokie koszty

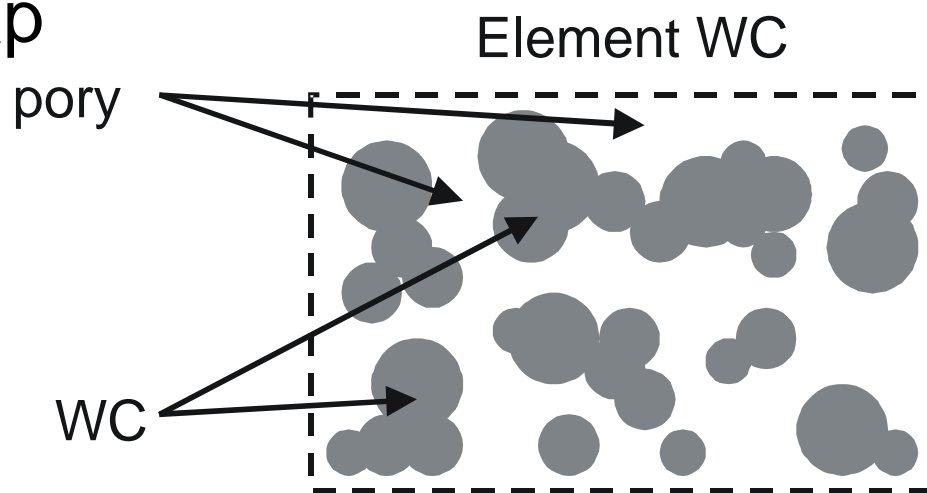
Metoda inkongruentnej redukcji



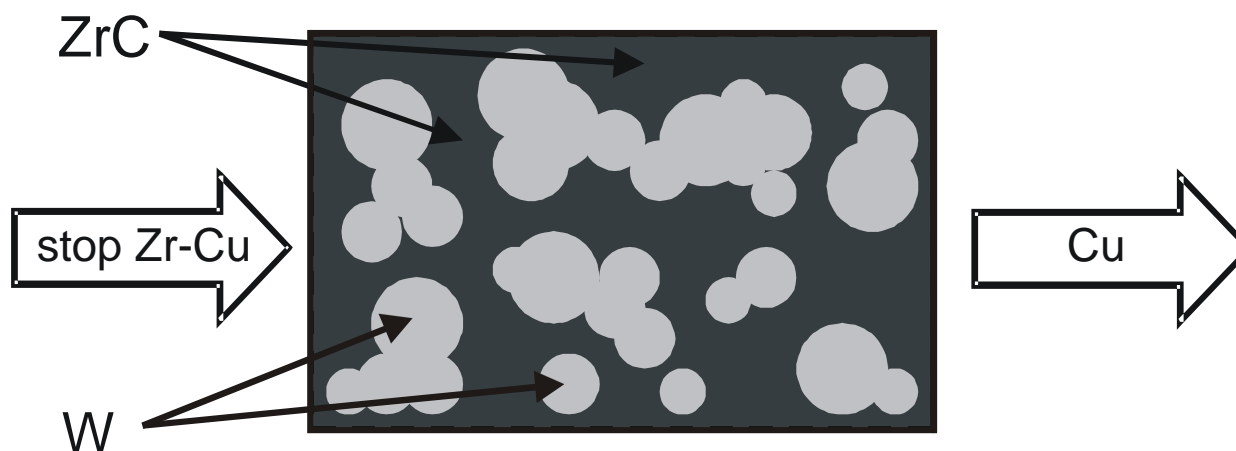
temperatura: 1150 – 1400 °C; czas: 1 – 4 h

Metoda inkongruentnej redukcji

I etap

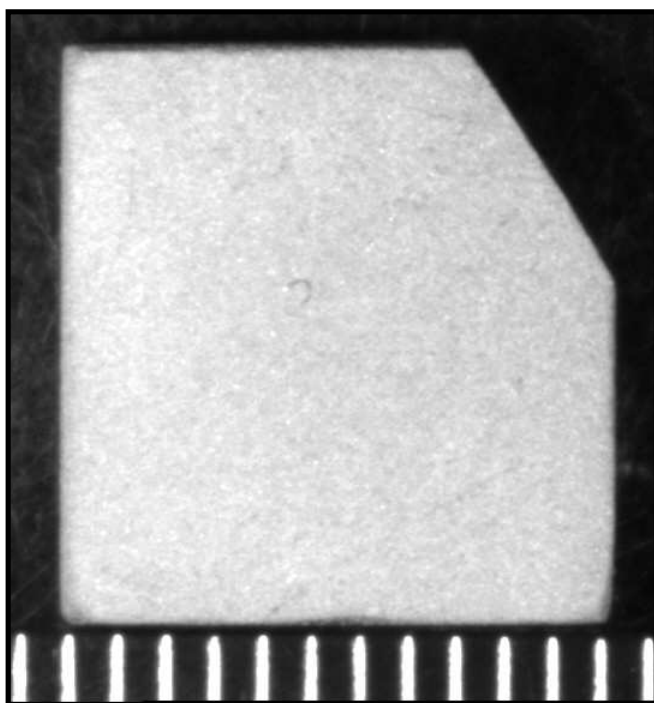


II etap

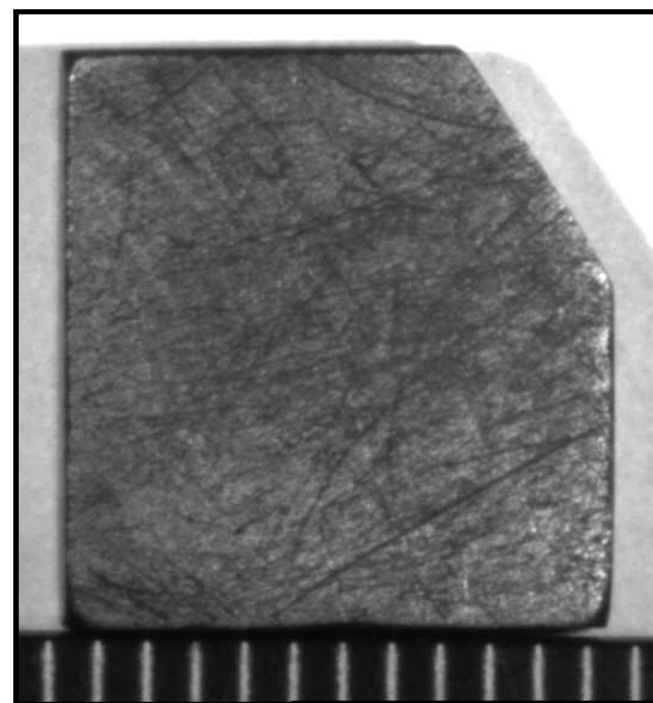


Metoda inkongruentnej redukcji

Przed reakcją



Po reakcji



5 mm

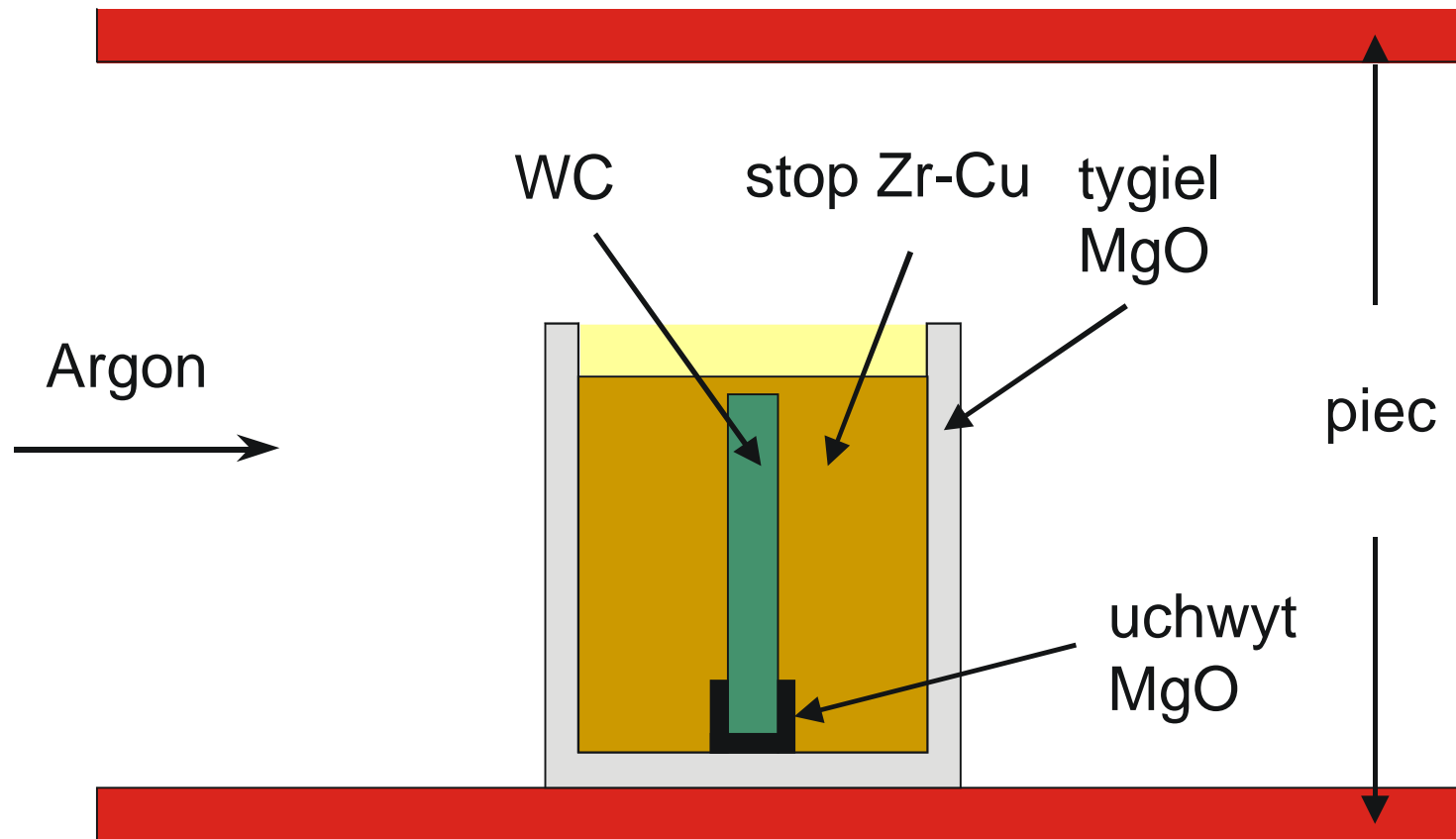
zmiana wymiarów liniowych: 0,8 %

zmiana objętości: 1,6 %

Kompozytowa dysza raketowa



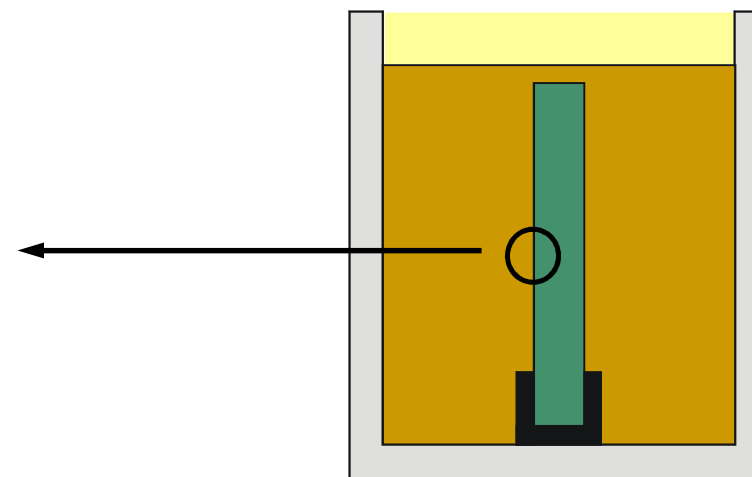
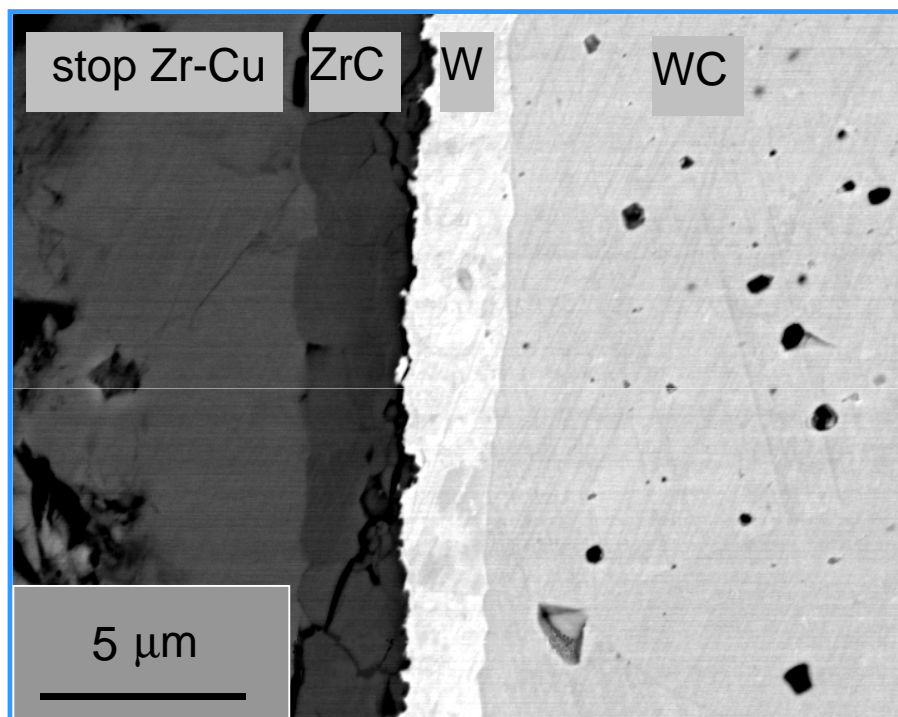
Schemat stanowiska do badań kinetyki i mechanizmu reakcji WC z Zr



temperatura: 1150°C – 1400°C

czas: 1,5 – 24 h

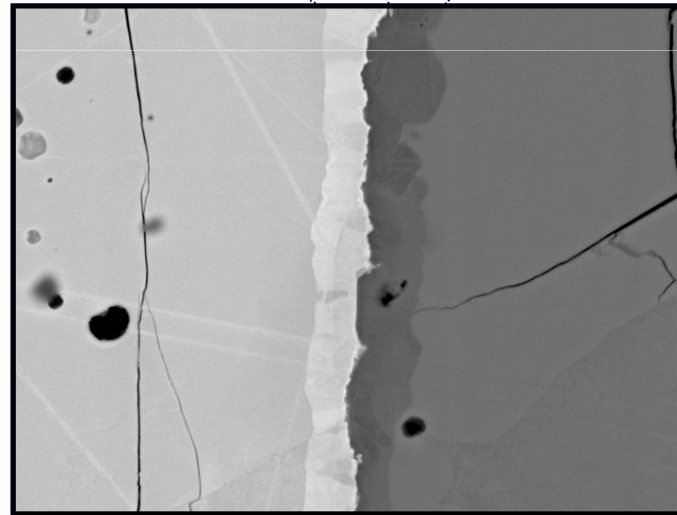
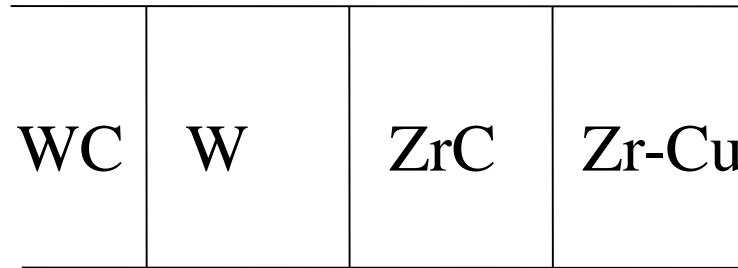
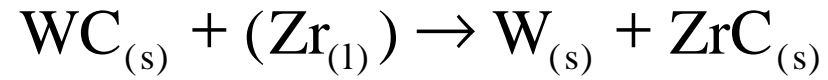
Przekrój próbki WC poddanej reakcji z Zr



temperatura: 1400 °C

czas: 1,5 h

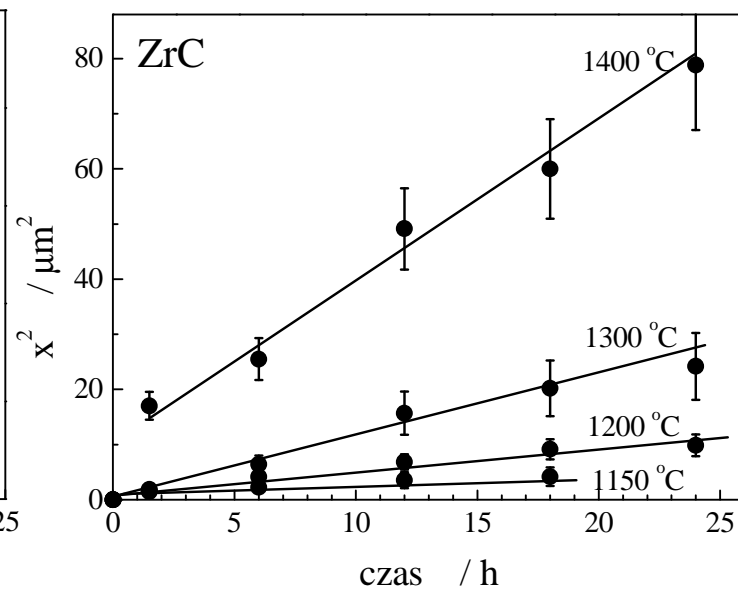
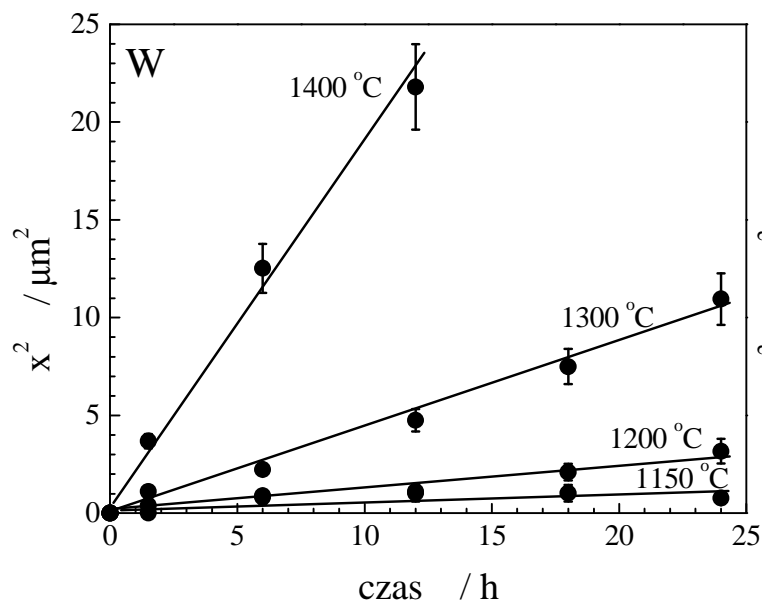
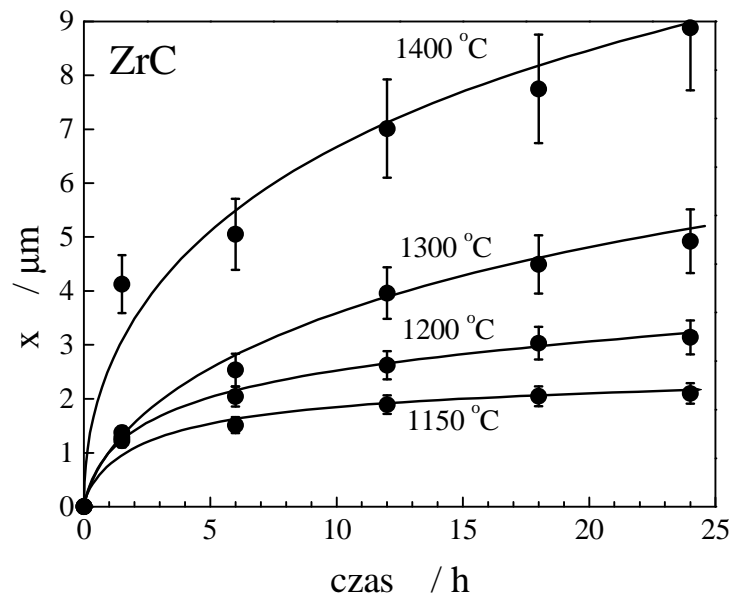
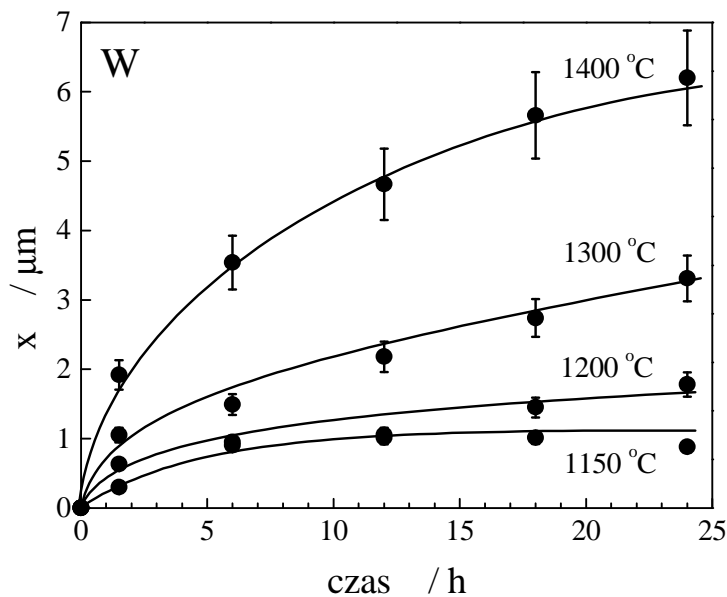
Przekrój próbki WC poddanej reakcji z Zr



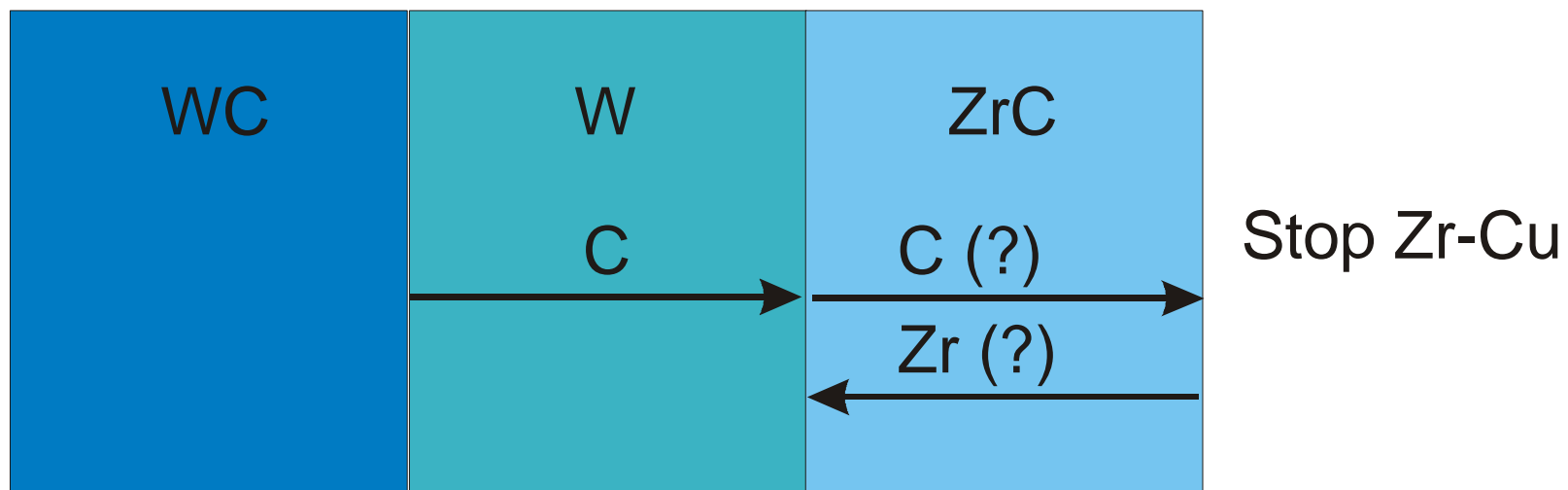
temperatura: 1300 °C

czas: 6 h

Kinetyka reakcji WC z Zr



Mechanizm reakcji WC z Zr



Porównanie energii aktywacji szeregu procesów analizowanych przy określaniu mechanizmu reakcji WC z Zr

| Energia aktywacji, kJ/mol | | | |
|---|---------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| reakcji: | dyfuzji własnej | | |
| $WC_{(s)} + Zr_{(l)} \rightarrow W_{(s)} + ZrC_{(s)}$ | węgla C ¹⁴ w W | węgla C ¹⁴ w ZrC | cyrkonu Zr ⁹⁵ w ZrC |
| 255 | 169 | 288 | 540 |
| | 34 % | 13 % | 112 % |

Zakres temperatur badań kinetyki reakcji: 1150-1400 °C

Zakres temperatur badań dyfuzji własnej C¹⁴ oraz Zr⁹⁵: 1000-1500 °C

Podsumowanie

Produkowane obecnie przy użyciu metody inkongruentnej redukcji kompozytowe dysze raketowe okazały się niezwykle wytrzymałe w temperaturze eksploatacji, wynoszącej około 2500 °C, zapewniając uzyskanie ciągłego ciągu pociskom raketowym przez wymagany okres czasu, wynoszący 10 sekund.



KONIEC