

铼材料在高性能发动机上的应用

张绪虎 徐方涛 石刚 闫旭波 李海庆

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 综述了高性能发动机用铼材料的基本性能、制备工艺以及应用现状。铼材料具备优异的高温力学性能,作为燃烧室基材使用,铱材料具备优异的高温抗氧化性能,作为铼基材表面防护涂层使用,许用工作温度高达 2 200℃,而铱涂层失效主要由于铼扩散至表面发生氧化,因此涂层厚度及致密性是影响涂层寿命的关键因素。铼铱材料制备均有多种工艺可以实现,包括化学气相沉积、物理气相沉积、粉末冶金、熔盐电铸等,其中美国采用 CVD 工艺制备的铼铱材料 445 N 发动机 R-4D-14 成功应用于休斯通讯 702 卫星,国内采用粉末冶金和物理气相沉积制备的铼铱材料燃烧室通过了 25 000 s 试车考核。

关键词 铼,铱,发动机推力室,化学气相沉积,熔盐电铸,粉末冶金

中图分类号: TG14

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.01.006

Rhenium and Iridium Materials Used on High Performance Rocket Engine

ZHANG Xuhu XU Fangtao SHI Gang YAN Xubo LI Haiqing

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The paper overviews the properties, manufacturing processing and application of rhenium and iridium materials. Rhenium is used as substrate of combustion chamber because of excellent performance at high temperature. Iridium is used as oxidation resistant coating and still credible at 2 200℃, which is failure as rhenium diffusing from interface to surface. Rhenium/Iridium (Re/Ir) thrust chamber can be manufactured by different processing methods, such as CVD, PVD, PM, EL-forming, etc. The R-4D-14 445 N high performance liquid apogee engine which manufactured by CVD was flight qualified for the Hughes Space and Communications 702 satellite in USA. In China, the Re/Ir combustion chamber manufactured by PM and PVD took hot fire test and had capability to operate in excess 25 000 s without failure.

Key words Rhenium, Iridium, Thrust chamber, CVD, EL-forming, PM

0 引言

空间双组元液体火箭发动机为适应快响应、多脉冲的工作特点,大多采用 N_2O_4/MMH 或 N_2O_4/N_2H_4 为推进剂,推力室壁面冷却一般联合采用液膜冷却和辐射冷却两种方式。对于高性能发动机,冷却液膜的低效燃烧已成为发动机比冲偏低的第一影响和制约因素。因此,提高发动机比冲的有效手段之一是降低冷却液流比例,提高燃烧效率。但比冲提高的同时,发动机燃烧室壁面温度会明显上升,对材料的高温力学性能及高温抗氧化性能提出了更高的要求。

发动机推力室材料在发展的过程中,形成了一系列材料体系,主要以难熔金属合金材料为基材表面涂

覆高温抗氧化涂层^[1]。铌合金涂覆硅化物涂层,使用温度可达 1 600℃,是目前型号应用最为广泛的材料体系,主要包括美国采用的 C103 铌钨合金涂覆 R512A、R512E 涂层^[2],俄罗斯的 Nb521 铌钨合金涂覆 $MoSi_2$ 涂层。铂铱合金由于其本身的抗氧化性能,不需要涂层防护,使用温度接近 1 800℃,在欧洲的部分型号得到应用,但是由于材料成本较高,限制了其应用^[3-4]。目前性能最高的材料体系为铼基材涂覆铱铼涂层,使用温度达到 2 200℃,制备的发动机比冲较铌合金材料发动机可提高 5 ~ 10 s,使用该材料的发动机甚至可以取消冷却液膜,大幅提高发动机性能的同时又避免了羽流污染,因此,铼铱材料的应用具有

收稿日期:2015-11-02

作者简介:张绪虎,1966 年出生,研究员,主要从事金属材料方面的研究工作。E-mail:zxh33605@sina.com

重大潜力,各国投入大量精力进行研究^[5]。本文主要介绍了铼铱材料在高性能发动机上的应用。

1 铼、铱的性质

铼(Re),熔点 3 180℃,密度 21.02 g/cm³,线胀系数为 6.63×10⁻⁶ m/K。铼的加工硬化系数大,即使变形量很小,其强度和硬度迅速增加,导致其加工难度大。铼的高温力学性能优异,块体致密材料在室温下有 1 GPa 左右的抗拉强度,加热到 2 000℃ 下仍具有 50 MPa 以上的抗拉强度,能够满足发动机高温工作的环境需求。铼在室温大气环境下性质稳定,当加热至 1 000℃ 以上时发生明显的氧化反应,生成挥发性 Re₂O₇。因此,铼应用于发动机产品时,表面必须涂覆涂层进行防护。

铱(Ir),熔点 2 447℃,密度 22.5 g/cm³,线胀系数为 6.4×10⁻⁶ m/K。铱具有良好的耐腐蚀性,不溶于硫酸、盐酸、硝酸、氢氟酸和氢氧化钠溶液,具有良好的化学稳定性,在空气中加热到 600℃ 形成 IrO₂,但超过 1 100℃ 后又发生分解。由于铱与铼之间线胀系数接近,并且二者之间可形成扩散层,所以,铱是铼基材表面抗氧化防护的理想材料。

2 铱涂层失效机理研究概况

铱具有很低的氧渗透率,并且在高温下无挥发性氧化物产生,因此铱具有优异的高温抗氧化性能。当铱涂层涂覆于铼基材表面,其失效的主要原因取决于二者之间发生的互扩散。研究表明^[6],由于铼抗氧化能力差,当铼扩散至铱涂层表面并且原子百分比超过 20% 时,铱涂层将迅速失效。

由铼-铱相图(图 1)可以看出,铼和铱在热扩散过程中没有新相生成,而是伴随铼中固溶铱与铱中固溶铼,铼-铱体系扩散过程中,铱基本上不动,而铼是向铱中扩散^[7],此扩散符合半无限介质扩散模型。通过计算,当铱涂层厚度为 100 μm 时,1 900℃ 条件下表面铼原子浓度达到 20% 所需时间接近 200 h,与实际测试

结果相差一个数量级(图 2)。主要原因是铱涂层并不是严格的致密材料,无论采用何种工艺制备,涂层中均存在微观缺陷[图 3(a)为物理气相沉积制备的铱涂层表面状态],这些缺陷为铼扩散提供了快速通道。此外,铱涂层在高温下伴随着晶粒长大,并形成明显晶界[图 3(b)],也为铼的扩散提供了有利条件。上述两个因素大幅缩短了铼扩散至铱涂层表面的时间,因而与理论计算时选取的致密理想模型存在较大差距。根据上述分析,提高铱涂层高温抗氧化防护寿命的主要方法为提高涂层致密度或者适当增加涂层厚度,延长铼扩散至表面所需要的时间。

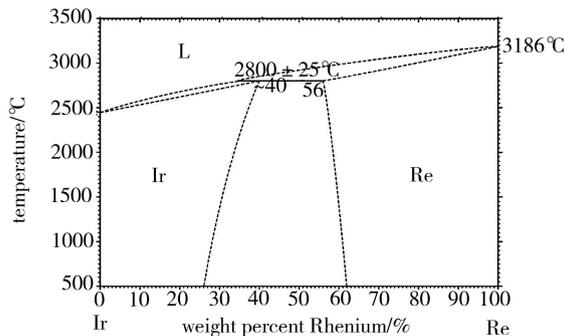


图 1 铼-铱相图

Fig. 1 Re-Ir phase diagram

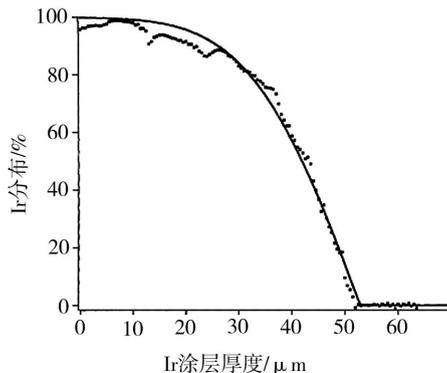
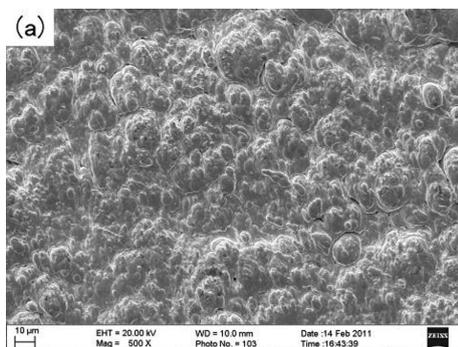
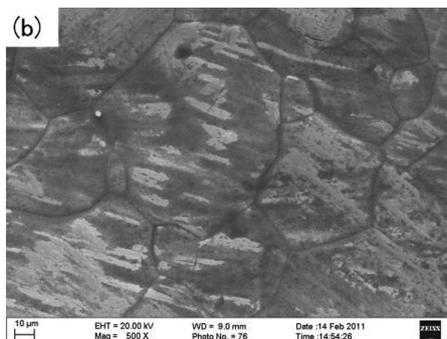


图 2 1 900℃ 扩散 8 h 后铼元素在铱涂层中的元素分布

Fig. 2 Re distribution in Ir after diffusion 8 h at 1 900℃



(a) 氧化前



(b) 氧化后

图 3 铱涂层氧化前后表面形貌

Fig. 3 Morphology of Ir before and after oxidation

3 铼材料制备技术现状

3.1 铼材料制备技术

由于铼的高熔点、变形抗力大等原因,常规的金属制备工艺如熔炼、锻造等难以成形致密铼块体材料,铼成形通常采用电化学沉积、物理气相沉积、熔盐电铸、粉末冶金、化学气相沉积等方法。

电化学沉积工艺制备铼可以在酸性或碱性条件下实现,主要是使 ReO_4^- 中的 Re^{7+} 还原获得铼^[8]。电沉积工艺主要应用于某些部件如热电偶、电极等表面的铼层制备,但是由于工艺限制,获得的铼层存在纯度低、结构疏松、表面质量差等问题,限制了其应用。物理气相沉积工艺制备铼主要是依靠电弧或电子束使铼靶材熔融蒸发或离化,沉积到工件表面获得铼层或薄壁件,美国采用 EBPVD 技术制备出了铼管形件,致密性良好。但是该技术易形成较大内应力不利于厚度较高的铼层制备。

熔盐电铸法是制备铼喷管的有效手段之一^[9-10]。NASA 采用铼的氯化物熔融盐液,以石墨为芯,制备出铼喷管,并采用旋转阴极的方法提高金属层的均匀性(图 4)。采用该工艺制备的铼材料,经过热处理,室温下抗拉强度可以达到 700 MPa 以上,2 000℃ 下仍具有 150 MPa 左右的抗拉强度。同时,NASA 也采用铼的氟化物为原材料进行了试验,但是获得的铼材料的力学性能大幅下降,室温下的抗拉强度仅有 400 MPa 左右。

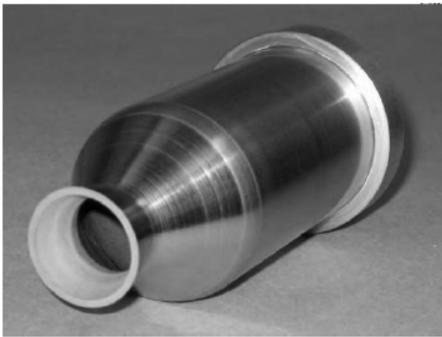


图 4 熔盐电铸铼燃烧室

Fig. 4 Rhenium combustion chamber produced by electroforming

CVD 制备铼材料主要是利用一定温度下挥发性的铼化合物(前驱体)分解产生铼沉积于工件表面,前驱体不同,CVD 工艺有所区别。目前常用的前驱体主要为氯化铼,可以在高温下直接热解产生铼或者氢气还原产生铼。CVD 技术制备的铼材料,纯度可以达到 99.99% 以上,致密性可以达到理论密度的 99.5% 以上,室温下抗拉强度可以达到 700 MPa 左右,1 400℃ 下仍具有 200 MPa 以上的抗拉强度。美国的 Ultramet 公司在 CVD 制备铼喷管方面具有成熟的技术(图 5)^[11]。CVD 技术制备铼材料的优势在于适于在复杂形状的构件表面进行制备,涂层质量高,宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 1 期

均匀性及厚度可控,但是为保证质量其制备效率较低,并且在批量生产时对设备数量要求较大。

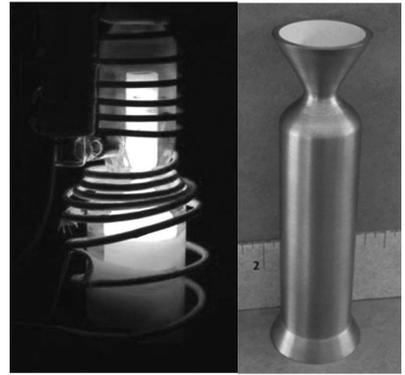


图 5 CVD 工艺制备铼燃烧室

Fig. 5 Rhenium combustion chamber produced by CVD

粉末冶金工艺采用纯度为 99.9% 以上的铼粉为原材料,采用冷等静压、热等静压等工艺制备各种形状的铼制品^[12-13]。粉末冶金制备的铼材料室温抗拉强度接近 1 GPa,2 000℃ 下抗拉强度仍在 60 MPa 以上。美国 TRW 公司对粉末冶金技术以及 CVD 技术制备的铼试样性能进行了对比测试,前者的抗拉强度略高,弹性模量略低,抗热疲劳性能优于后者。产生这一结果的原因在于 CVD 工艺制备的铼材料微结构多为柱状晶,性能具有一定的取向性,而粉末冶金制备的铼材料微结构为等轴晶,晶粒较小且各向同性。粉末冶金法制备铼喷管,其优势在于可以近净成形,大幅降低成本并可批量生产(图 6)。



图 6 粉末冶金制备铼燃烧室

Fig. 6 Rhenium combustion chamber produced by powder metallurgy

3.2 铼涂层制备技术

铼涂层作为高温抗氧化材料制备于铼基材表面,常用工艺为 CVD、熔盐电铸、物理气相沉积等,其中物理气相沉积包括电弧沉积、磁控溅射、激光沉积、激光诱导分解法、双辉等离子法等。

CVD 工艺制备铼涂层采用氯化铼、氟化铼或乙酰丙酮铼为前驱体。以氯化铼、氟化铼为前驱体,需要 Ar 或 N_2 为载体, H_2 为还原气氛,制备效率较低且获得的铼涂层存在明显的微孔等缺陷。以乙酰丙酮铼为前驱体的 CVD 工艺又称为 MOCVD,是目前广泛

应用的工艺方法^[14]。乙酰丙酮铱在 290℃ 以上即可分解生产铱,但直接采用热解法容易导致涂层中含有较多的 C、O 等杂质,因此通常制备过程中需加入 O₂、H₂ 作为活性气体来提高纯度及沉积效率^[15]。在该工艺下制备的铱涂层厚度可达 100 μm 以上,结构致密,厚度均匀,在 2 000℃ 可以防护铱基材达到 10 h 多。

熔盐电铸工艺制备铱涂层^[9,16-17],根据不同的工艺可采用不同的金属化合物熔盐融液,以铱块为阳极,工件为阴极。熔盐电铸制备铱涂层沉积速率较高,可以每小时达到数十微米,厚度最高可达数毫米,因此该工艺不仅可以应用于铱铱喷管制备,还可以应用于铱坩埚制备。但是,熔盐电铸法制备的铱涂层往往含有孔洞,且与基材结合强度较弱,通常需要后续处理以提高其应用性能。

物理气相沉积工艺包括多种工艺方法,不同方法获得的铱涂层的质量也不尽相同。溅射技术在碳材料表面制备铱涂层^[18],涂层结构为柱状晶,通过热处理可转化为等轴晶,但是含有明显的孔洞缺陷。双辉等离子法^[19]可获得致密性良好的铱涂层,但是沉积速率较低。电弧沉积工艺^[20]可以获得致密度高、厚度超过 100 μm 的铱涂层,并且可以在工件的内表面实现涂层制备,对铱基材的防护在 2 000℃ 大气环境下超过了 10 h。物理气相沉积工艺制备铱涂层的优势在于获得的铱涂层纯度高、致密性较好,如何提高沉积效率及靶材利用率是工艺改进的主要方向。

4 国内外铱铱材料发动机研制及应用现状

铱铱材料虽然具有优异的高温力学和抗氧化性能,但是由于其加工成形工艺困难,在开始只被应用于发动机喉衬。20 世纪 70 年代研制成功的钨基体/铱铱涂层的喉衬被广泛应用于不同型号的发动机上。铱铱涂层通过粉浆浸涂工艺涂覆于钨基体上。该涂层可以有效地降低喉衬在使用时的热腐蚀速率,延长喉衬的使用寿命^[21-22]。

随着材料成形工艺的逐步发展,特别是 CVD 和粉末冶金技术的成熟,铱铱整体材料发动机成为可能。美国航空航天局下属的 Ultramet 公司自 20 世纪 80 年代中期就开始致力于利用金属有机物 CVD 技术制备铱铱材料。该公司已经具备了制备高纯度、高致密度的铱铱材料的工艺技术。

材料制备的成功极大地促进了铱铱发动机的研制。美国的 Kaiser Marquardt 公司(现属美国 Aerojet 公司)于 20 世纪 90 年代初在其研制的远地点发动机 R-4D-7、R-4D-11 和 R-4D-11-300 的基础上,采用 Ultramet 公司制造的铱铱燃烧室,成功研制了 R-4D-14 445 N 铱铱发动机。发动机燃烧室采用互动

式喷注器,承受的工作温度最高为 2 200℃,并可获得高真空比冲达 322 s。1999 年和 2000 年,R-4D-14 发动机被分别装配在 Hughes 公司的空间飞行器 601HP 和 702 卫星推进系统进行试飞,并在后者的试飞过程中获得成功。在 R-4D-14 的基础上,Marquardt 公司又分别研制了 R-4D-15 和 R-4D-16 445 N 液体远地点发动机。R-4D-15 发动机采用 N₂O₄/甲基肼为双组元燃料,真空比冲可达 323.8 s^[23]。R-4D-16 发动机采用肼取代甲基肼,更重要的是,Ultramet 采用 CVD 技术在燃烧室和喷嘴的端部沉积铱环涂层以实现发动机的全焊接设计,该发动机可获得的真空比冲达 327 s^[24]。美国 Aerojet 公司于 20 世纪 90 年代中期同样采用 Ultramet 公司的铱铱燃烧室研制了代号为 AJ10-221 的 490 N 液体远地点发动机。该发动机采用层板式喷注器,铱铱燃烧室取消了液膜冷却,直接在辐射冷却模式下工作。检测数据表明,当平衡运行温度为 1 866℃ 时,燃烧效率达 99%。发动机可获得的真空比冲达 321.8 s,并且在 2 200℃ 左右运行 15 h 而未出现失效^[25]。

与此同时,粉末冶金制备铱层,电沉积铱层的方式制备铱铱燃烧室也获得了成功。美国 TRW 公司致力于低成本制造铱铱燃烧室。该公司在研的 TR-312-100 MN 和 TR-312-100 YN 发动机采用粉末冶金技术制备铱,在铱的内外表面采用电沉积技术制备铱涂层。铱层内表面电镀沉积铱涂层,以期获得更好的抗氧化性能;燃烧室的外表面沉积氧化铪涂层以期获得更高的热辐射性能。发动机采用针栓式喷嘴器,可采用 N₂O₄/甲基肼或 N₂O₄/肼作为推进剂,获得的真空比冲分别为 325 和 330 s^[26]。

目前,铱铱燃烧室发动机制备技术已经越来越成熟,但是研制工作主要集中在美国,NASA 制备的铱铱发动机喷管达到 100 只以上,累计试车时间超过 200 h。其他国家还未见研制成功的相关报道。

近年来,国内相关单位也开展了铱铱喷管的研制工作,制备技术包括 CVD、熔盐电铸、粉末冶金和物理气相沉积等,目前均处于研制阶段。其中,航天材料及工艺研究所在该领域的研究工作取得了重大突破,铱铱材料制备采用粉末冶金工艺,铱铱涂层制备采用物理气相沉积工艺,制备的铱铱材料燃烧室于 2014 年 10 月通过了 25 000 s 考核试车,为铱铱材料发动机研制成功奠定了坚实的技术基础。

5 结语

(1) 铱材料具备优异的高温力学性能,铱材料具备优异的高温抗氧化性能,并且二者线胀系数接近,二者结合是制备高性能小推力发动机推力室的理想材料。

(2) 铱涂层作为高温抗氧化涂层涂覆于铱基材表面,其高温氧化环境下失效主要因素是铱基材向铱涂层表面扩散,因此,增加铱涂层厚度和致密度可以延长铱涂层的防护时间。

(3) 铱、铱制备均有多种工艺,其中 CVD 工艺、熔盐电铸工艺、粉末冶金工艺及物理气相沉积工艺是目前应用于发动机喷管制备的主要工艺。目前仅有美国采用 CVD 工艺制备铱铱材料发动机实现了型号飞行应用,但粉末冶金和熔盐电铸工艺制备的喷管获得了多次地面试验的成功,具备型号飞行的条件。在国内,航天材料及工艺研究所在铱铱材料发动机喷涂研制方面取得重大突破,短喷管试车通过 25 000 s 技术指标考核。

参考文献

[1] 徐方涛,张绪虎,贾中华.姿/轨控液体火箭发动机推力室高温抗氧化涂层研究现状[J].宇航材料工艺,2012,42(1):25-29.

[2] FITZGERALD B G, GEZER N M. The reuse of fused slurry silicide coated Nb[R]. AIAA70-279.

[3] GOTZIG U, SCHULTE G, SOWA A. New generation 10N bipropellant MMH/NTO Thruster with double seat valve[R]. AIAA 99-2594.

[4] ULRICH Gotzig. Verification test program for simultaneous operation of dual seal torque motor with EADS 10N bipropellant thruster[R]. AIAA 2004-4152.

[5] CARL Stechman, PETER Woll. A high performance liquid rocket engine for satellite main propulsion [R]. AIAA 2000-3161.

[6] REED B D. High temperature oxidation behavior of iridium-rhenium alloys[R]. AIAA 94-2893.

[7] REED B D. Iridium-coated Rhenium radiation-cooled rockets[R]. NASA TM-107453.

[8] JONES Terence. Rhenium plating [J]. Metal Finishing, 2003(6): 86.

[9] Toenshoff D A. Iridium coated rhenium rocket chambers produced by electroforming[R], AIAA 2000-3116.

[10] REED B D. Rocket screening of iridium rhenium chambers[R]. AIAA 28th Joint Propulsion Conference and Exhibit.

[11] FORTINI A J. Advanced materials for chemical propulsion oxide/iridium rhenium combustion chambers[R]. AIAA 99-2894.

[12] MELVIN L. Materials property test results of rhenium [R]. AIAA 95-2938.

[13] TODD Leonhardt. Deformation hardening and process annealing as fundamental elements in rhenium forming technology [R]. AIAA 98-3353.

[14] HARDING J T. Oxidation Resistance of CVD (Chemical Vapor Deposition) Coatings[R]. AD-A178 337.

[15] SUN Y M. Iridium film growth with iridium tris-acetylacetonate: oxygen and substrate effects[J]. Thin Solid Films, 1999 (346): 100-107.

[16] REED B D. Testing of electroformed deposited iridium powder metallurgy rhenium rockets[R]. NASA Technical Memorandum 107172.

[17] MALONE G A. High temperature barrier coatings for refractory metals[R]. NASA Contractor Report 195475.

[18] MumtazK. Iridium coatings on carbon-carbon composites produced by two different sputtering methods: a comparative study[J]. Journal of Materials Science Letters, 1993 (12): 1411-1417.

[19] WANG Liangbing, CHEN Zhaofeng. Ir coating prepared on Nb substrate by double glow plasma [J]. International Journal of Refractory Metals& Hard Materials, 2008.

[20] 张绪虎,徐方涛. 难熔金属表面高温抗氧化涂层技术现状[J]. 中国材料进展,2013,32(4):203-210.

[21] NASA Tech Brief. High-temperature oxidation and erosion-resistant refractory coatings[R]. Brief 70-10634.

[22] JERRY M. Development of improved throat inserts for ablative rocket engines[R]. NASA TN D-4964.

[23] WU P K. Qualification testing of a 2nd generation high performance apogee thruster[R]. AIAA 2001-3253.

[24] STECHMAN Carl. A high performance liquid rocket engine for satellite main propulsion[R]. AIAA 2000-3161.

[25] JASSOWSKI D M. Advanced small rocket chambers [R]. NASA Contractor Report 195435.

[26] CHAZEN B L. High performance bipropellant rhenium engine[R]. AIAA 98-3356.