

GH4169 高温合金与四氧化二氮推进剂环境的长期相容性试验研究

周鑫¹, 张宇玮², 于龙¹, 姚草根², 李操¹

(1. 北京宇航系统工程研究所; 2. 北京航天材料及工艺研究所: 北京 100076)

摘要: 基于相容性试验方法, 开展了 GH4169 高温合金在四氧化二氮介质环境中的长期浸泡试验。通过对试验前后材料力学性能、表面状态及介质成分变化情况进行分析和测试, 确认四氧化二氮和 GH4169 材料在 1 年的试验期内相容性满足使用要求, 达到一级相容标准。

关键词: 四氧化二氮; 相容性; GH4169 高温合金; 浸泡试验

中图分类号: V231.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-1379(2019)02-0161-04

DOI: [10.12126/see.2019.02.010](https://doi.org/10.12126/see.2019.02.010)

Experimental study of the long-term compatibility of superalloy GH4169 with dinitrogen tetroxide

ZHOU Xin¹, ZHANG Yuwei², YU Long¹, YAO Caogen², LI Cao¹

(1. Beijing Institute of Astronautical Systems Engineering;

2. Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology: Beijing 100076, China)

Abstract: The compatibility of the HT superalloy GH4169 with the dinitrogen tetroxide propellant is tested based on the method of the compatibility experiment. The mechanical properties, the surface condition and the composition changes of the GH4169 specimen are compared after being soaked in the dinitrogen tetroxide. It is found that the compatibility of the GH4169 with the dinitrogen tetroxide can meet the service requirements, and the class-I compatibility criteria are satisfied within a soaking test period of one year.

Keywords: dinitrogen tetroxide; compatibility; GH4169 HT superalloys; soaking test

收稿日期: 2018-09-11; 修回日期: 2019-04-17

基金项目: 运载火箭型号项目支持

引用格式: 周鑫, 张宇玮, 于龙, 等. GH4169 高温合金与四氧化二氮推进剂环境的长期相容性试验研究[J]. 航天器环境工程, 2019, 36(2): 161-164

ZHOU X, ZHANG Y W, YU L, et al. Experimental study of the long-term compatibility of superalloy GH4169 with dinitrogen tetroxide[J]. Spacecraft Environment Engineering, 2019, 36(2): 161-164

0 引言

液体推进剂四氧化二氮 (N_2O_4) 是一种常用的氧化剂,目前已广泛应用于国内外运载火箭、卫星、飞船的推进系统中。该材料具有易挥发、腐蚀性强、氧化性强并存在毒性的特点^[1]。在贮存和使用过程中,四氧化二氮和贮箱、阀门、密封圈等接触会发生化学反应,有造成材料腐蚀、损坏、失效的风险,在严重的情况下,甚至会引起推进剂泄漏、爆炸等严重灾难事故,影响航天任务成败。因此,研究产品材料在推进剂环境中的相容性,评估其在长期使用条件下的相容性等级,是国内外航天工程行业始终关注的技术问题。

在工程使用中,推进剂和所接触的材料之间相容性须满足要求,即推进剂对金属或非金属材料腐蚀性小,同时材料对推进剂成分、质量无影响。

GH4169 是一种以铌和铝、钛金属间化合物强化的镍基高温合金,具有较高的拉伸强度、屈服强度、持久强度以及良好的塑性、耐腐蚀性、抗氧化性^[2]。该材料能够适应制造各类形状复杂的零部件,已被广泛应用于火箭发动机、高强度紧固件等航天结构产品中。伴随着航天事业的不断发展,对高性能、高强度结构材料的使用需求日益迫切,本文即基于此开展 GH4169 与四氧化二氮长期接触条件下的相容性研究。

1 试验材料及方法

依据 QJ 1387—1988《金属材料在硝基氧化剂中静态浸泡腐蚀试验方法》^[3]开展 GH4169 高温合金材料在四氧化二氮推进剂环境中的浸泡试验,采用常温下的静态浸泡法,依据标准给出的方法进行试验前后的介质成分、腐蚀速率和产品成分及力学性能分析,给出相容性评估结果。

1.1 试验原材料的选择及初始指标的测定

本研究试验所用 GH4169 试样为 2 mm 厚固溶酸洗薄板,由抚顺特殊钢股份有限公司生产。其力学性能和化学成分检测结果分别如表 1 和表 2 所示,均满足 GJB 712A—2001^[4]要求。

表 1 GH4169 板材力学性能检测结果

Table 1 Mechanical properties of GH4169

抗拉强度 σ_b/MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	伸长率 $\delta_5/\%$
877~897	430~465	57.0~62.0

表 2 GH4169 化学成分检测结果

Table 2 Chemical composition test results of GH4169

元素	质量分数/%	元素	质量分数/%
C	0.02	Mo	2.94
Mn	0.03	Al	0.50
Si	0.10	Ti	1.03
S	0.002	Nb+Ta	5.04
P	0.004	B	0.005
Cr	18.81	Ni	51.62
Cu	0.004	Co	0.1

试验用浸泡介质为液体四氧化二氮,其化学成分测试项目及指标要求如表 3^[5]所示。

表 3 浸泡用四氧化二氮成分测试

Table 3 Compositions of N_2O_4 before the test

测试项目	指标
颗粒物质量含量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	≤ 20
N_2O_4 质量分数/%	≥ 98.5
H_2O 质量分数/%	≤ 0.40

1.2 相容性试验过程

将 GH4169 材料制成标准试片,在试验前,对浸泡用容器进行清洗、干燥,将试样悬挂于不锈钢容器中,试样与容器壁和试样间不互相接触;然后将定量的 N_2O_4 注入容器,密闭法兰盘,确认密封良好后将容器整体置于试验室中,开始试验计时。试样浸泡时间为 1 年;试验室温度为 $15\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度为 $50\%\sim 70\%$ 。试验期间通过氦质谱检漏方法检查试验容器的密封性能,如有异常现象发生将采取堵漏、泄出推进剂等安全保护措施。试验结束后,取出试样观察并照相记录其外观、腐蚀程度、表面金属光泽和颜色等。

1.3 试验后的观察和测试项目及方法

1) 浸泡介质成分分析

按 1.1 节表 3 所要求的项目测试浸泡前后的推进剂成分。

2) 试样质量测量

浸泡前后均采用高精密度电子天平 CP224S 称量并记录试样质量。

3) 试样表面腐蚀形貌观察

采用 Keyence 公司的 VHX-1000 观察试样表面腐蚀形貌。

4) 试样腐蚀速率计算

视浸泡试样为匀速腐蚀, 则其腐蚀速率的计算式为

$$V = \frac{K \cdot \Delta W}{S \cdot T \cdot D}, \quad (1)$$

式中: K 为时间常数; ΔW 为试样质量损失; S 为试样表面积; T 为试验时间; D 为 GH4169 合金密度。

5) 试样力学性能测量

按照 GB/T 228.1—2010《金属材料拉伸试验 第1部分 室温试验》^[6]、GB/T 228.2—2015《金属材料拉伸试验 第2部分 高温试验》^[7], 采用 CMT5105 万能试验机测试试样的力学性能。

6) 晶相组织分析

参照 GB/T 4334—2008《金属和合金的腐蚀 不锈钢晶间腐蚀试验方法》^[8], 将试样剖切后在 ZEISS 公司的 EV060 扫描电镜下观察剖切面的金相组织类型, 判断合金是否发生晶间腐蚀。

2 试验结果与分析

2.1 浸泡介质成分变化

试验前后对四氧化二氮的纯度和水分进行了测试分析, 结果如表4所示。

表4 浸泡前后四氧化二氮介质成分对比

Table 4 Compositions of N_2O_4 before and after being soaked by GH4169 alloy

测试项目	浸泡前	浸泡后
颗粒物质量含量/($mg \cdot L^{-1}$)	0.1	2.9
N_2O_4 质量分数/%	99.80	99.53
H_2O 质量分数/%	0.009	0.080

从表4的数据看, 浸泡后四氧化二氮的纯度及水分均有变化, 但均符合 GJB 2252A—2008《四氧化二氮安全应用准则》^[5]规定的技术指标 (参见表3)。

2.2 表面腐蚀

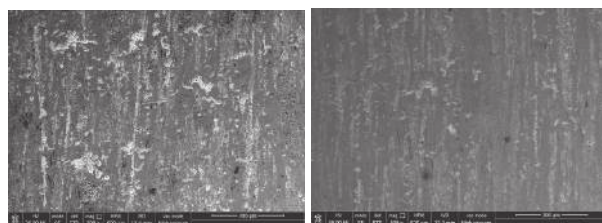
把 GH4169 试样从浸泡四氧化二氮容器中取出时, 试样表面有轻微的变色现象, 但仍保持金属光泽, 见图1。

光学显微镜下观察到: GH4169 试样浸泡后仍保持原始出厂酸洗表面形貌, 未发现点蚀、剥蚀等腐蚀形貌, 为均匀腐蚀, 如图2所示。



图1 浸泡后的试样表面形貌

Fig. 1 Metallurgical structure of GH4169 alloy after exposed in N_2O_4



(a) 浸泡前

(b) 浸泡后

图2 浸泡前后试片表面的光学显微图像

Fig. 2 Comparison of the specimen surface of GH4169 alloy before and after exposed in N_2O_4

2.3 腐蚀速率

由试样质量测量数据并采用公式(1)计算各 GH4169 合金试样在四氧化二氮液相介质中的腐蚀速率为 $7.5 \times 10^{-5} \sim 1.1 \times 10^{-4} \text{ mm/a}$, 平均腐蚀速率为 $9.7 \times 10^{-5} \text{ mm/a}$ 。根据普通双组元推进剂与材料相容性的分级标准可知, GH4169 合金在四氧化二氮介质中的腐蚀速率符合长期且满意使用的一级相容腐蚀速率指标 ($< 0.0254 \text{ mm/a}$ ^[9])。

2.4 力学性能变化

由浸泡前后各 GH4169 试样的力学性能对比 (见表5) 可以看出, 材料的力学性能未发生明显变化。

表5 浸泡前后 GH4169 力学性能测试结果

Table 5 Tensile data of GH4169 alloy before/after being soaked in N_2O_4

检测项目	浸泡前	浸泡后
σ_b/MPa	877~897	866~875
$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	430~465	418~451
$\delta_5/\%$	57.0~62.0	55.5~62.0

2.5 晶间腐蚀

光学显微镜下观察可见: 所有试样均保持原始出厂时的酸洗表面形貌, 未发现其他腐蚀形貌。对浸泡后的腐蚀试样剖切后进行扫描电镜观察, 结果如图3所示: 剖面晶界未发现腐蚀网络, 不存在晶间腐蚀现象。

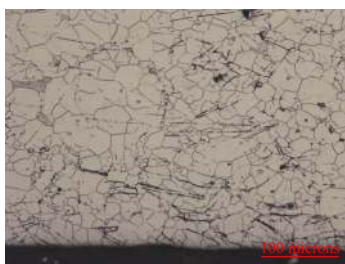


图3 腐蚀试样剖面的扫描电镜观察结果
Fig. 3 SEM photo of soaked GH4169 alloy

3 结束语

文章介绍了 GH4169 高温合金材料与四氧化二氮推进剂环境的相容性试验研究情况。试验结果表明:GH4169 合金有着较好的耐腐蚀性,能够在四氧化二氮推进剂介质中长期使用;且浸泡 GH4169 合金后,四氧化二氮推进剂自身成分基本无变化,两者相容性良好。本研究将为 GH4169 合金材料在后续各航天型号动力系统中的应用提供依据和参考。

参考文献 (References)

- [1] 冯原博, 黄智勇. 四氧化二氮及几种非金属材料的相容性研究现状及展望[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2014(5): 12
FENG Y B, HUANG Z Y. Research status of prospect of

compatibility of dinitrogen tetroxide with several mental materials[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2014(5): 12

- [2] 王涛, 陈国定, 巨江涛. GH4169 高温合金高应变率本构关系试验研究[J]. 航空学报, 2013, 34(4): 946-953
WANG T, CHEN G D, JU J T. Experimental study of constitutive relationship of superalloy GH4169 under high strain rates[J]. Acta Aeronautica ET Astronautica Sinica, 2013, 34(4): 946-953
[3] 中国航天标准化研究所. 金属材料在硝基氧化剂中静态浸泡腐蚀试验方法: QJ 1387—1988[S]
[4] 冶金工业信息标准研究院. 航天用 GH4169 高温合金锻制圆饼规范: GJB 712A—2001[S]
[5] 中国人民解放军总装备部. 四氧化二氮安全应用准则: GJB 2252A—2008[S]
[6] 全国标准化技术委员会. 金属材料拉伸试验 第 1 部分 室温试验: GB/T 228.1—2010[S]
[7] 全国标准化技术委员会. 金属材料拉伸试验 第 2 部分 高温试验: GB/T 228.2—2015[S]
[8] 全国标准化技术委员会. 金属和合金的腐蚀 不锈钢晶间腐蚀试验方法: GB/T 4334—2008[S]
[9] 李亚裕. 液体推进剂[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2011: 69-71

(编辑: 王 洋)