

硅化物涂层对铌钨合金的热防护行为研究

潘兆义, 蔡 刚, 马双民, 宋国新

(西安航天发动机厂, 陕西 西安 710100)

摘 要: 钨合金作为轨姿控液体火箭发动机推力室身部的主要结构材料, 在工作环境中易发生氧化粉化, 必须在合金表面涂覆高温抗氧化涂层。利用涂覆及真空烧结复合工艺在铌钨合金表面制备高温抗氧化涂层, 研究硅化物涂层对铌钨合金的热防护行为, 包括涂层成型过程、高温抗氧化行为、高温抗热震行为及试车热冲刷行为等, 试验结果为: 涂层在 1 700 °C 下的氧化寿命为 11 ± 0.78 h, 1 800 °C 下的氧化寿命为 5 ± 0.46 h, 1 650 °C~室温的水冷热震循环次数为 124 ± 9 次, 1 600~800 °C 下的空冷热震循环次数为 3410 ± 124 次, 并且在热试车考核中涂层通过了长程 10 000 s 的考核, 分析硅化物涂层的性能和失效机制, 总结了硅化物涂层的热防护机理, 研究的新型硅化物涂层在高温条件下具有较好的性能。

关键词: 铌钨合金; 硅化物涂层; 热防护; 机理分析

中图分类号: V252-34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9374 (2015) 03-0059-07

Research on thermal protection behavior of silicide coating on Nb-W alloys used at high temperature

PAN Zhao-yi, CAI Gang, MA Shuang-min, SONG Guo-xin

(Xi'an Space Engine Factory, Xi'an 710100, China)

Abstract: The Nb-W alloy is an important structured material used for thrust chamber of orbit-attitude control liquid rocket engine. However, it is easy to be oxidized terribly in the oxygen environment, so the anti-oxidation coating must be used to overcome its weakness. Therefore, with method of spraying and vacuum sintering, a silicide coating was prepared on Nb-W alloy to make thermal protection at high temperature. In this paper, the formation of silicide coating, oxidation resistance, thermal shock resistance and anti-ablation were studied to make sure the properties and failure mechanism of silicide coating. The test results indicate that the oxidation time of coating is 11 ± 0.78 h at 1700 °C and 5 ± 0.46 h at 1 800 °C; the thermal shocking cycles are 124 ± 9 at 1 600 °C to ambient temperature in water; and the thermal shocking cycles are 3410 ± 124 at 1 600~800 °C in air. The study results show that the properties of this coating are better for thermal protection of Nb-W

收稿日期: 2015-01-16; 修回日期: 2015-04-25

基金项目: 航天科技集团公司工艺振兴计划二期重大工艺专项研究项目(ZDGY2014-28)

作者简介: 潘兆义 (1984—), 男, 博士, 研究领域为热防护涂层设计与研发

alloy, which have important influence on the research of the new anti-oxidation coatings.

Keywords: Nb-W alloy; silicide coating; thermal protection behavior; mechanism analysis

0 引言

随着宇航技术高速发展,要求发动机具有更高推重比及比冲性能,这就使得轨姿控液体火箭发动机推力室身部将承受更大热流密度燃气的冲刷,工况更加严酷^[1]。铌钨合金由于具有较高的熔点和高温强度,现广泛应用于轨姿控液体火箭发动机推力室身部,但是铌钨合金在高温下直接与氧气接触,会发生严重的粉化现象,必须在表面涂覆抗氧化涂层,以增加其抗高温氧化能力,提高发动机的使用寿命。目前广泛采用硅化物(Si-Cr-Ti 体系)作为热防护涂层^[2-4]。

硅化物涂层(Si-Cr-Ti 体系)具有较低的密度、较高的抗氧化能力,与铌钨合金具有较好的冶金结合强度,现被广泛应用于高温富氧环境中的热防护涂层。该涂层的防护主要依靠高温条件下表层形成致密的二氧化硅氧化膜,表层形成的氧化硅薄膜阻止空气中的氧元素内扩散,使得合金基体免受深度氧化,进而起到提高合金使用寿命的作用^[5-6]。

本文研究了某重点型号上所使用的硅化物涂层。该涂层在 Si-Cr-Ti 体系的基础上添加功能元素,制成高性能硅化物涂层(简称 827B)。对涂层的成型机理进行了理论分析,研究涂层的高温性能及分析了在型号上的使用情况,并总结涂层在高温环境下的工作机理,为后续抗高温氧化涂层的研发提供理论支持。

1 试验材料及方法

1.1 基体成分及处理

试验选用铌基难熔合金(Nb521),合金中主要以 Nb 和 W 为主,具有熔点高,高温性能稳定等特点。试片加工尺寸为 70 mm×8.5 mm×1 mm,经打磨、抛光及酸洗后烘干备用。热试车考核所用为产品件,其制备工艺方法和试片加工的方法相同。

1.2 硅化物涂层的制备

将酸洗后的铌钨合金试片及产品进行硅化物涂层的制备。粉料选用合适的配比,体系中以 Si, Cr 及 Ti 为主,添加不同含量的功能元素,制备成代号为 827B 的喷涂料浆,然后进行试片的涂层制备。充分控制涂层的厚度,厚度控制在 70~120 μm 之间。

1.3 试验方法

1) 抗高温氧化:选用厂内自制设备,将带有涂层的试片(70 mm×8.5 mm×1 mm)在极短时间内加热至 1 700 ℃(1 800 ℃),保温(涂层的近失效时间),然后关闭加热装置,分析涂层的氧化情况。

2) 抗水冷热震试验:选用自制设备,将带有涂层的试片(70 mm×8.5 mm×1 mm)在极短时间内加热至 1 650 ℃,保温 3 min,然后首先采用水冷的方式迅速冷却至室温,然后迅速加热升温,完成一次热震循环,循环记录热震循环寿命。

3) 抗空冷热震试验:选用自制设备,将带有涂层的试片(70 mm×8.5 mm×1 mm)在极短时间内加热至 1 600 ℃,立刻自然冷却至 800 ℃,完成一次热震循环,循环进行记录热震循环寿命。

4) 根据发动机产品使用条件进行热试车考核。

2 试验结果

2.1 铌钨合金硅化物涂层表面及剖面结构

图 1 给出了制备完成的 827B 涂层的表面形貌、截面形貌及成分分布情况。

从图 1 中可以看出烧结后涂层表面呈现圆棒状颗粒搭接的状态分布,颗粒的端部接近于球形,表面具有一定的孔隙,能够缓解表面热应力的作用。涂层的截面结构分为 3 层:过渡/结合层、致密层和疏松层,且过渡层分布均匀,致密层厚实,疏松层相对较薄且成型较好。过渡、结合层有利于提高涂层在使用过程中与基体的结合强度,致密层有利于增加涂层的抗氧化和抗冲刷

性能, 疏松层有利于缓解涂层在高温条件下形成的热应力。对涂层进行截面的线扫描成分分析。由于所添加的功能元素成分为微量元素, 并不能在线扫描结果上研究分析二者的差别。通过线扫描分析结果看出, 827B 涂层体系中以 Si, Cr 和 Ti 为主, 成分沿涂层厚度方向分布均匀。

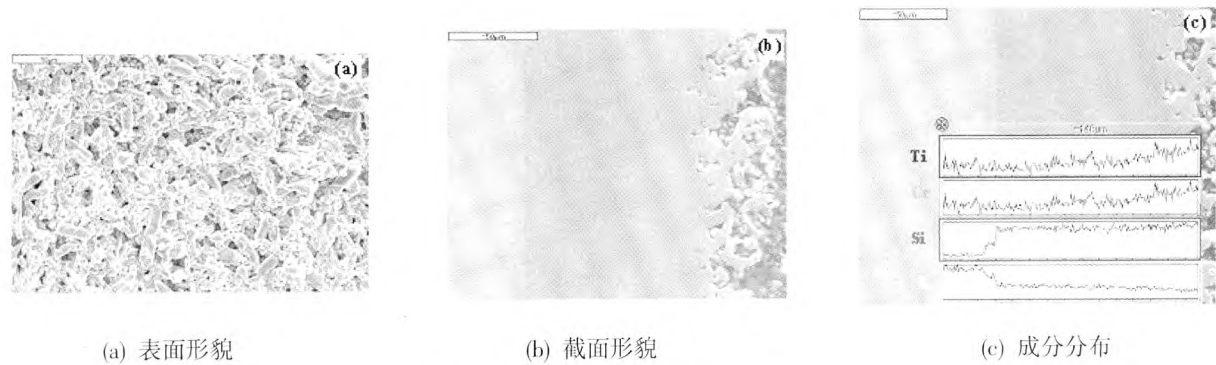


图 1 涂层的表面、截面及成分分布

Fig. 1 Surface morphology, cross sectional morphology and element distribution of silicide coatings

2.2 铌钨合金硅化物涂层的基本性能

表 1 给出了铌钨合金硅化物高温抗氧涂层的基本性能。可以看出制备的 827B 涂层能够满足低温 1 700 ℃下的长时间使用和高温 1 800 ℃下的短时间使用, 并且具有较好的抗热震循环寿命。通过涂层在实际工作过程中的表现, 该类涂层完全满足铌钨合金在高温条件下的使用情况, 铌钨合金最高的使用温度为 1 600 ℃左右。因此, 827B 涂层完全可以作为铌钨合金的热防护涂层, 并且不影响基材本身的性能。

表 1 铌钨合金硅化物涂层的基本性能

Tab. 1 Basic properties of silicide coating prepared on Nb-W alloy

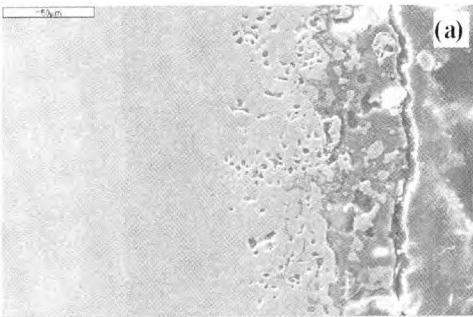
| 试验温度/℃ | 试验结果 |
|----------------|-------------|
| 1 700 氧化 | 11±0.78 h |
| 1 800 氧化 | 5±0.46 h |
| 1 650~室温 水冷热震 | 124±9 次 |
| 1 600~800 空冷热震 | 3 410±124 次 |

3 讨论与分析

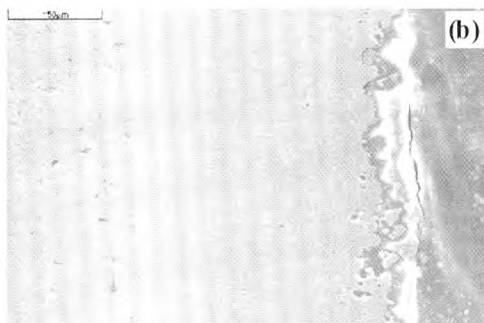
3.1 硅化物涂层的高温抗氧化行为分析

由表 1 中性能数据看出 827B 涂层在 1 700 ℃

下的氧化寿命为 11 h, 1 800 ℃下的氧化寿命为 5 h。对涂层在氧化失效前的状态进行了组织结构的分析, 如图 2 所示。从图 2 中可以看出涂层经过一定时间的高温氧化后相比于原始涂层的过度结合层厚度增加, 致密层比例降低, 疏松层的厚度增加。经过氧化后涂层的最外层形成了一层玻璃态的物质, 该物质在高温下具有熔融特性, 能够阻止氧气的内扩散, 减少内部合金元素的氧化。同时, 熔融的玻璃态物质覆盖于涂层表面能够修复涂层表面裂纹, 能够增加涂层的高温抗氧化作用。但是疏松层厚度不断增加, 氧元素的内扩散通道相对开放, 表层氧化膜中的氧原子不断向涂层内部扩散, 导致内部的涂层和合金在高温条件下发生氧化, 涂层发生氧化失效。



(a) 1 700 ℃氧化 10 h



(b) 1 800 °C氧化 3 h

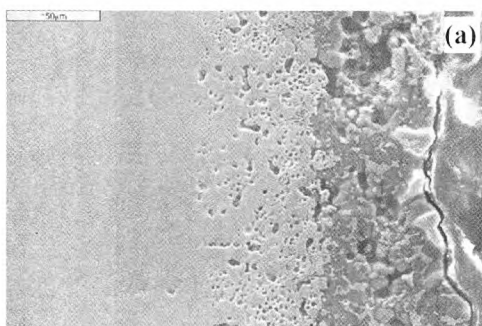
图 2 涂层氧化后的截面结构

Fig. 2 Cross sectional morphology of silicide coating after oxidation

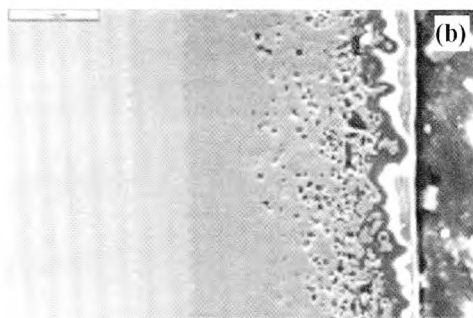
3.2 硅化物涂层的抗热震行为分析

由表 1 中性能数据看出 827B 涂层在 1 650 °C 下的水冷热震循环次数为 124 次, 1 600~800 °C 的空冷热震循环次数为 3 410 次。对涂层在氧化失效前的状态进行了组织结构的分析。由于试片

在高温失效时发生断裂, 其断裂处的结构难以分析, 本文主要分析了试片发生断裂前的截面结构。图 3 给出了涂层水冷热震 100 次和空冷热震 3 100 次的截面结构。从图 3 中可以看出, 涂层经过高温热震后, 涂层的疏松层相对与原结构均有增加, 致密层厚度减小, 并且在疏松层结构的表面形成了玻璃态物质, 对玻璃态物质进行成分分析主要为二氧化硅。经过 1 600~800 °C 的空冷热震后玻璃态物质的厚度要明显小于 1 650 °C 下的水冷热震的厚度, 涂层在 1 650 °C 下的水冷热震, 涂层所承受的高低温变化程度较大, 在热震过程中过冷度较大, 容易满足非晶物质的形成, 因此表面非晶物质的厚度较大。在热震过程中涂层的失效过程基本类似, 均是表面疏松层厚度不断增加, 致密层厚度相对降低。疏松层的增加, 氧气向基体扩散的能力加强, 涂层与合金的氧化程度增加, 导致涂层在高温下发生热震失效。



(a) 1 650 °C 下的水冷热震 100 次



(b) 1 600~800 °C 的空冷热震 3 100 次

图 3 涂层热震后的截面结构

Fig. 3 Cross sectional morphology of silicide coating after thermal shocking

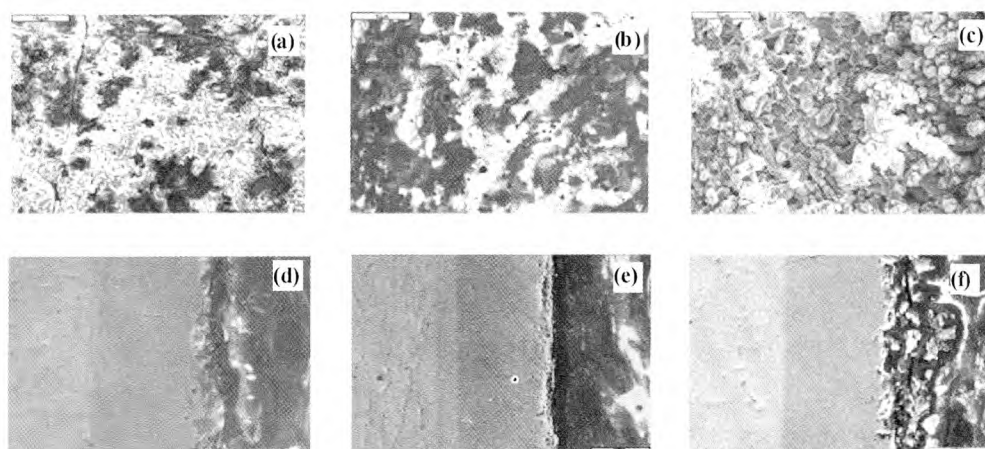
3.3 硅化物涂层的热试车行为分析

选取某型号热试车考核情况, 涂层为 827B 涂层, 发动机点火 18 次, 点火时间共 10 010 s, 单次点火最长时间 3 000 s, 试车过程中的最高室压为 2.1 MPa, 外壁面最高温度为 1 420 °C, 试车后产品内表面处涂层的表面和截面结构如图 4 所示。

涂层经过 10 010 s 试车后的内表面在大量氧化剂的作用下, 发生了严重的氧化, 在冲刷力较小的区域表层的氧化膜依然粘附于涂层表面, 但

是在冲刷力较强的区域, 表面比较平整, 发生了氧化膜的明显剥离。

经过 10 010 s 试车后, 身部涂层微观截面状态良好, 存在连续的致密层, 对基材仍具有热防护作用, 说明该涂层经过长程 10 010 s 试车后仍具有后续的热防护作用。涂层内部致密层较厚, 仍能达到在高温下保护合金基体的目的, 但在高温高冲刷区域涂层发生较大程度的冲蚀, 涂层厚度降低, 而且在长时间的氧化过程中, 涂层内部的合金元素发生扩散, 使得涂层的过渡/结合层相



a,d 为高温高压区; b,e 为高温高冲刷区; c,f 为高温低压区

图 4 产品热试车后的表面(a, b, c)和剖面结构(d, e, f)

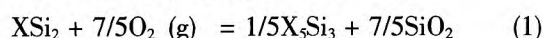
Fig. 4 Surfaces (a, b, c) and cross section (d, e, f) morphology of silicide coatings after test

对于原始涂层的厚度增加。

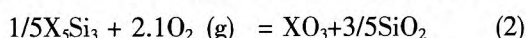
4 铌钨合金硅化物涂层的热防护失效机理分析

硅化物涂层在高温氧化过程中, 随着氧化时间的增加, 涂层内部结构会发生变化, 主要是疏松层、致密层和过渡层之间的变化。图 5 给出了 827B 涂层 1 700 °C 氧化 5 h 和 12 h 后的截面结构。随着氧化时间的增加, 涂层的疏松层和过渡层增加, 而致密层明显的下降, 说明涂层的抗氧化能力在逐渐的衰减。通过氧化模型分析, 涂层氧化失效是内部硅化物、硅、合金元素不断氧化扩散和损失的过程。

硅化物的氧化反应方程式为:



该氧化反应在 0~2 000 °C 内的吉布斯自由能变为 -1 200~-600 kJ/mol。该反应极易进行, 也就是氧化膜的形成比较容易, 反应形成的中间产物 (或是涂层制备过程中形成的) X_5Si_3 在有氧的条件下继续发生氧化反应, 对应的方程式为:



生成产物中包含容易挥发的 XO_3 , 一定程度上降低了 SiO_2 保护膜完整性, 即涂层的抗氧化能力开始下降。

涂层表面的化合物首先接触氧气而发生氧化, 导致表面二氧化硅氧化膜的形成, 同时伴随形成了挥发性的气体成分。该挥发性气体透过熔融态的二氧化硅氧化膜, 扩散到大气中, 导致内部气孔的形成。外界环境中氧元素通过表层的气孔或裂纹内扩散至涂层次表面, 同时内部硅由高浓度区域扩散至截面处, 导致内部硅化物成分的氧化, 在次表面形成二氧化硅和挥发性气态物质 MO_3 , 同时挥发性物质与氧气继续反应, 生成稳定疏松的 M_2O_5 。在热应力的作用下 M_2O_5 氧化膜发生脱落, 影响 SiO_2 氧化膜的致密性, 涂层内部形成孔隙等缺陷。该过程不断重复使整个涂层的疏松层厚度增加, 致密层厚度降低。在 1 700 °C 的氧化温度下, 在过渡层处氧元素基本上难以到达, 发生合金元素和硅元素之间互扩散反应。随着高温氧化时间的持续增长, 二者之间化合反应程度增加, 使得过渡层不断增厚。

从工作机理分析可知, 硅化物涂层的抗高温氧化能力主要体现在表面致密、连续氧化膜的形成。为了增加涂层的抗高温氧化能力, 需要增加涂层的致密程度, 降低表面疏松层的比例。

在热试车过程中, 喉部区域的涂层厚度变薄, 到达该区域的氧化剂浓度较小, 相当于氧分压较其他区域的降低, 硅化物在氧分压较低的区域

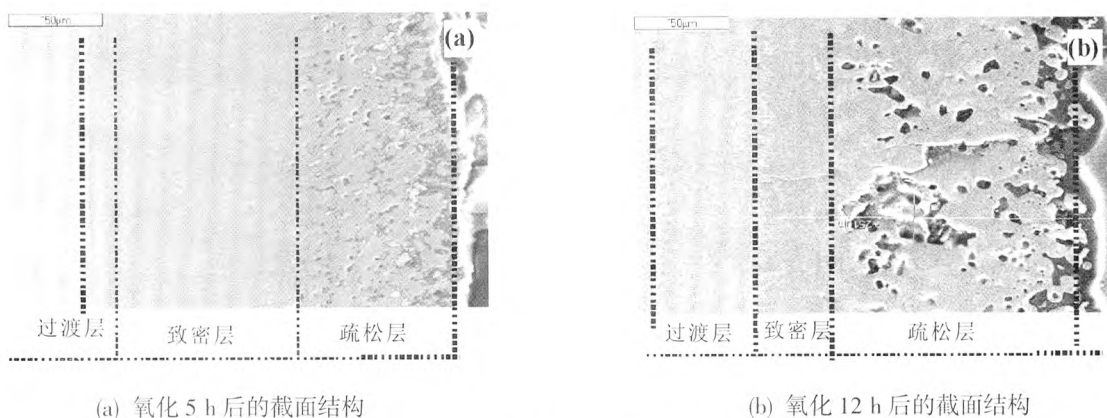


图5 涂层不同氧化时间的截面结构

Fig. 5 Cross sectional morphology of silicide coatings under different oxidation time

域容易氧化反应生成气态的 SiO 。该氧化物对涂层的抗氧化不利, 导致该区域涂层容易被冲蚀; 此外, 高压高冲刷区域受到较强的冲蚀作用, 涂层在较大冲击力作用下, 表面疏松物质及其部分氧化膜被冲刷掉, 涂层厚度发生减薄 (如图 4(e) 所示), 涂层的热防护性能逐渐降低, 直至涂层发生失效。

硅化物涂层在工作过程中形成的二氧化硅氧化膜, 能够阻碍氧气扩散和使裂纹发生自愈合, 对于增加涂层的抗氧化能力是非常有利的。而高温下呈现熔融的 SiO_2 氧化膜经急速冷却, 表层形成较大的过冷度, 由于涂层氧化后在高温保温后急剧冷却, 使其满足了玻璃态物质形成的条件, 因此所形成的二氧化硅氧化膜具有玻璃态的特征, 呈现光滑特性。此玻璃态的二氧化硅氧化膜具有较好的抗氧化作用, 但是其热膨胀系数较低, 在热震过程中造成涂层与基体之间的热失配程度增加, 在界面处形成较大的内应力, 造成涂层的开裂, 但是被后续进行的加热保温阶段涂层的裂纹自愈合所抵消。因此, 该氧化膜的形成对高温涂层的抗热震能力同样是有利的。热震过程中, 硅化物涂层加热保温阶段和冷却阶段的氧化模型如图 6 所示。氧气和合金元素等在不同区域的浓度梯度差, 使得高温下元素之间发生热扩散, 致使涂层表面氧化膜的形成和合金成分在涂层内部的偏析, 进而在涂层内部形成了化学势较高的区域 (化学元素活性较高), 内扩散的氧气

很容易在此区域与活性元素发生反应, 使得氧化膜厚度不断增加, 致使氧化区域涂层的开裂加剧, 在冷却 (空冷或水冷) 过程中发生涂层的剥落。

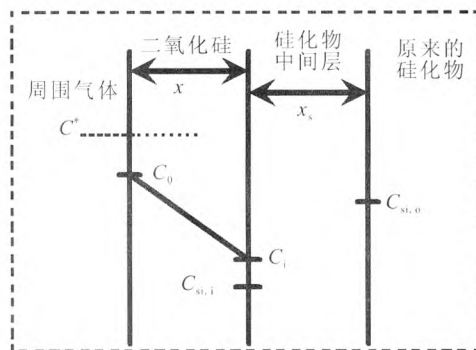


图6 硅化物涂层加热保温阶段和冷却阶段的氧化模型

Fig. 6 Oxidation model of silicide coatings at stages of heat preservation and cooling

涂层在氧化和热震循环过程中, 涂层内部由于材料之间的差异和较大过冷度的影响, 使得涂层间的热残余应力增加, 较大的热应力作用致使涂层发生开裂或增加涂层内部缺陷。涂层在加热保温和冷却过程中, 材料之间热膨胀系数与过冷度的差异导致界面处形成较大残余应力:

$$\sigma_{cc} = \sum_{n=1}^{50} \frac{E_{cc} \cdot n \cdot \Delta T \cdot (\alpha_{bc} - \alpha_{cc})}{l + 2 \left(\frac{E_{cc} \cdot \lambda_{cc}}{E_{bc} \cdot \lambda_{bc}} \right)} \quad (3)$$

式中: E 为弹性模量; α 为热膨胀系数; λ 为涂

层厚度; ΔT 为过冷度; n 为热震循环次数; α_{cc} 和 α_{bc} 为硅化物涂层和合金基体。可以看出: 涂层厚度越大, 材料之间热膨胀系数差异越大; 热震过程中形成的残余应力越大, 抗热震性能就会越差; 热震循环次数越多, 涂层经受的过冷度就越大; 非晶氧化膜的形成能力增加, 涂层之间的热失配程度增加, 造成涂层在加热与冷却过程中的应力增加, 加速了涂层的高温失效。

由于硅化物涂层的成分一致, 且制备方法相同, 涂层的弹性模量、热膨胀系数、涂层厚度相同, 即 α_{bc} , E_{bc} , λ_{bc} 均相等。热震循环次数的差异, 导致硅化物涂层的 $n \cdot \Delta T$ 不相同和表层氧化膜厚度的差异, 进而影响整个涂层体系内部的热应力变化, 因此公式 (3) 可以简化为

$$\sigma_{cc} \propto n \cdot \Delta T \cdot (\alpha_{bc} - \alpha_{cc}) \quad (4)$$

通过简化的公式 (4) 可以分析出, 随着热震循环次数的增加 (热试车中途程序停车后继续工作), 表层氧化膜的厚度增加, 二氧化硅的热膨胀系数较低, 使其涂层整体的热膨胀系数降低, 涂层内部的热失配程度增加, 使得涂层内部热残余应力提高, 导致硅化物涂层的热防护能力逐渐降低。

5 结论

1) 制备的硅化物涂层, 内部成分分布均匀, 经过热试车考核后, 仍然保留了原有的疏松层、致密层和过渡层, 各层的比例发生明显的变化。

2) 硅化物涂层在 1 700 °C 的氧化寿命大于 10 h, 1 800 °C 的氧化寿命大于 5 h, 表层的氧化反应形成致密的氧化膜, 提升涂层的热防护能力, 但疏松层厚度增加, 氧元素的内扩散通道相对开放, 表层氧化膜中的氧原子不断向涂层内部

扩散, 导致涂层发生氧化失效;

3) 硅化物涂层在 1 650 °C~室温的水冷热震循环次数大于 100 次, 1 600~800 °C 的空冷热震循环次数大于 3 000 次。在热震过程中表面疏松层厚度增加, 致密层厚度相对降低。疏松层的增加, 氧气向基体扩散的能力加强, 涂层与合金的氧化程度增加, 导致涂层在高温下发生热震失效。

4) 随着氧化时间和热震循环次数的增加, 表层氧化膜的厚度增加, 热膨胀系数降低, 涂层内部形成的热残余应力增加, 硅化物涂层的热防护能力逐渐降低。

5) 该涂层满足发动机的使用要求, 长程试车超过 10 000 s, 但随热试车考核时间的增加, 涂层致密层厚度减小, 其热防护作用降低。

参考文献:

- [1] 蔡国飙, 李家文, 田爱梅, 等. 液体火箭发动机设计[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2011.
- [2] 肖来荣, 许谅亮, 易丹青. 铌钨合金表面硅化物涂层热震行为研究[J]. 稀有金属, 2008, 32(3): 257-262.
- [3] 肖来荣, 许谅亮, 易丹青, 等. 复合包渗法制备铌钨合金表面硅化物涂层[J]. 航空材料学报, 2007, 27(4): 36-41.
- [4] FEI X, NIU Y, JI H, et al. Oxidation behavior of Al_2O_3 reinforced $MoSi_2$ composite coatings fabricated by vacuum plasma spraying[J]. Ceramics International, 2010 (36): 2235-2239.
- [5] CABOURO G, LE GALLET S, CHEVALIER S, et al. Dense $MoSi_2$ produced by reactive flash sintering: Control of Mo/Si agglomerates prepared by high-energy ball milling[J]. Powder Technology, 2011 (208): 526-531.
- [6] 陈道勇, 贾中华. $MoSi_2$ 涂层高温抗氧化性能和微观组织[J]. 宇航材料工艺, 2012 (1): 100-104.

(编辑: 马 杰)