

# 铌钎合金表面硅化物涂层的高温失效行为分析

潘兆义, 赵青芮, 王国强, 蔡 刚, 宋国新

(西安航天发动机有限公司, 陕西 西安 710100)

**摘 要:** 铌钎合金为轨姿控液体火箭发动机推力室身部主要结构材料, 在高温有氧的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。通过分析铌钎合金表面硅化物涂层的高温氧化、高温热震、瞬时高温烧蚀和热试车行为, 阐述高温条件下的氧化失效行为。试验结果为: 涂层 1 800℃ 以下氧化条件下, 表面形成致密的二氧化硅氧化膜, 使得涂层的氧化寿命大于 2 h; 1 800℃ 以上的超高温氧化条件下, 高温热冲击作用, 涂层内部形成大量的烧蚀型网格结构, 表面未形成二氧化硅氧化膜, 氧化寿命小于 10 s; 热试车考核中, 涂层满足推力室外壁面温度 1 350℃ 以下的使用工况, 抗氧化能力较好, 随着氧化温度升高, 涂层高温抗氧化能力迅速衰减。

**关键词:** 铌钎合金; 硅化物涂层; 瞬时高温; 氧化行为

**中图分类号:** V252      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1672-9374(2019)02-0066-08

## Failure behavior analysis of silicide coating on Nb-Hf alloy at surface high temperature

PAN Zhaoyi, ZHAO Qingrui, WANG Guoqiang, CAI Gang, SONG Guoxin

(Xi'an Space Engine Company Limited, Xi'an 710100, China)

**Abstract:** Nb-Hf alloy is the main structured material of the thrust chamber in orbit-attitude controlled liquid rocket engine. The Nb-Hf alloy is easily oxidized in high temperature and aerobic working environment, so it is necessary to coat the alloy surface with high temperature oxidation resistant. In this paper, the oxidation failure behavior of silicide coating on Nb-Hf alloy surface at high temperature is expounded by analyzing its high temperature oxidation, high temperature thermal shock, instantaneous high temperature ablation and hot test behavior. The test results are as follows: under the oxidation conditions below 1 800℃, a dense SiO<sub>2</sub> film is formed on the surface of the coating, so that the oxidation life of the coating is longer than 2 h; Under the ultra-high temperature oxidation condition above 1 800℃, a large amount of ablative grid structures are formed inside the coating due to high temperature thermal shock, and no silica oxide film is formed on the surface and the oxidation life is less than 10 s. In the hot test, the oxidation resistance of the coating is better when the outer wall temperature of the thrust chamber is below 1 350℃, while the oxidation resistance of the coating decreases rapidly with the increase of the coating temperature.

**Keywords:** Nb-Hf alloy; Silicide coating; instantaneous high temperature; oxidation behavior

收稿日期: 2018-01-23; 修回日期: 2018-06-08

作者简介: 潘兆义(1984—), 男, 博士, 高级工程师, 研究领域为高温热防护涂层、材料热处理调控分析

## 0 引言

随着高性能姿轨控发动机的研究发展,发动机工作过程中的室压、温度均显著提升,便于提高发动机的推重比及工作效率,导致燃烧室等热端部件要承受更高的温度,并且发动机在工作过程中氧化剂发生氧化分解,使得燃烧室经受富氧燃气的冲击<sup>[1]</sup>。发动机推力室身部需要承受高温和氧化环境,对材料的高温性能和可加工性能要求较高,而铌钨合金满足材料的基本性能要求,但该材料的抗氧化能力较差,与氧气接触后,短时间内便发生快速氧化反应,出现严重“粉化”现象,导致合金发生失效。因此,为保证铌钨合金在高温条件下满足发动机的高温使用条件,必须在其表面涂覆抗氧化涂层,增加服役寿命<sup>[2-4]</sup>。

Si-Cr-Ti 体系的硅化物涂层被广泛用作航天发动机铌钨合金推力室喷管的热防护涂层,该涂层在发动机使用条件下,表现出优异的抗氧化、抗热震和抗冲刷能力<sup>[5-8]</sup>。并且该类型的硅化物涂层具有较低密度、与合金具有较好的冶金结合强度,使得该类涂层成为热防护涂层的最佳选择。但对于铌钨合金表面硅化物涂层在高温富氧燃气中工作必然会发生氧化反应、成分扩散、失效等机理目前研究并未形成统一的结论。在超高温条件下,涂层内部成分受到扩散、化学反应、烧蚀挥发等物理化学综合因素的影响,涂层结构发生本质变化,导致涂层高温热防护行为的变化。

本文结合硅化物涂层在姿轨控发动机铌钨合金推力室身部上的应用情况进行了表面抗氧化涂层的氧化行为分析,详尽分析了不同状态下涂层组织结构演变,为发动机在实际使用工况下的稳定可靠工作提供理论支持。

## 1 试验过程及方法

### 1.1 基体处理与涂层制备

1) 试验材料:铌钨合金,牌号为:NbHf10-1;

2) 试片规格:100 mm×8.5 mm×1 mm,试片与产品的制备加工过程完全相同,经打磨、抛光、酸洗等过程;

3) 涂层体系:主体系为 Si-Cr-Ti,在主体系中添加不同含量的合金功能元素,构成功能性复合

涂层;

4) 涂层制备:真空烧结工艺进行涂层制备,涂层厚度为 60~120 μm。

### 1.2 试验及分析过程

1) 抗氧化试验:选用高温热震试验台进行内热法氧化试验,将带有涂层的试片加热至保温温度,保温至一定时间后中止试验。

2) 抗空冷热震试验:选用高温热震试验台进行内热法空冷试验。将带有涂层的试片在 5 s 内加热至设定温度,保温一定时间,5 s 内冷却至 800℃,完成一次热震循环。

3) 高温瞬时烧蚀试验:选用高温热震试验台。具体过程为将带有涂层的试片在 1 s 内加热至高温,保温 10 s,自然冷却完成一次热震循环。

4) 热试车考核:选择发动机热试车后的身部进行分析研究。一类为未烧蚀产品(外壁面红外测温仪显示温度为 1 200~1 400℃),另一类为烧蚀产品(外壁面红外测温仪显示温度为 1 400~1 650℃)。

5) 组织结构分析:对试验后的试片及推力室身部进行微观组织结构分析。选用扫描电子显微分析(型号为:FEI QUANTA650)和能谱分析(型号为:FEI QUANTA650)。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 涂层表面及截面形貌

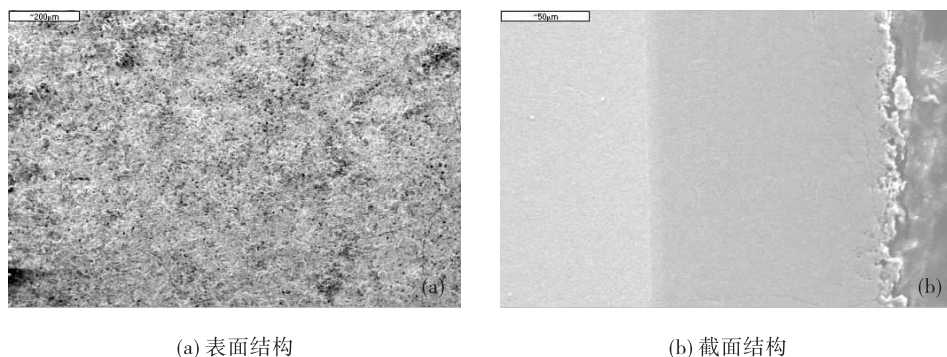
对烧结后的硅化物涂层进行表面组织及截面结构分析,如图 1 所示。

涂层的表面特征表现为致密光滑,没有明显的颗粒间隙,颗粒之间的粘结程度完全相同;涂层截面具有明显的界面过渡层、中间致密层和表面疏松层。涂层与合金在过渡层区域结合较好,无任何缺陷;致密层占整体涂层厚度的 80% 以上;疏松层相对较薄,各层之间无明显的界限。利用线扫描进行涂层内部成分分布情况进行分析,涂层内部成分均匀,由于所添加的功能改性成分的含量较低,在截面中并未发现添加的微量元素,体系中以 Si、Cr 和 Ti 为主,各成分沿涂层厚度方向均匀分布。

表面疏松层内部含有一定量的孔结构,大部分孔结构呈现圆形闭合状态,并未形成联通结构,该结构是由于涂层在烧结过程中内部元素的不断反应,在表面应力的作用下形成,能够缓解涂层表面

张力。中间主体致密层是涂层起到主要作用的功能层,具有致密度高、抗氧化等优点,涂层主体成分为  $\text{NbSi}_2$ ,但涂层在高温烧结过程中,内部  $\text{Cr}$  和  $\text{Ti}$  等活性元素与  $\text{Si}$  的反应较为强烈,形成了弥散分布

的偏析相,在致密层内部呈现不规则的长条型结构,主要成分为  $(\text{Cr}, \text{Ti})\text{Si}_2$ 。过渡层主要是由涂层内部  $\text{Si}$  元素和基体  $\text{Nb}$  的化学反应形成,由于该区域  $\text{Nb}$  元素为富集元素,主要成分为  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 。



(a) 表面结构

(b) 截面结构

图 1 涂层烧结后的表面与截面形貌照片

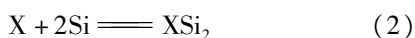
Fig. 1 Surface and cross-sectional morphology photographs of sintered coating

在真空熔烧的高温保温过程中,存在涂层致密化过程即体积收缩过程,同时还存在各类功能元素反应的熵变过程,并且此过程的温度和压力基本恒定。因此,化学反应的吉布斯自由能变与体积变化和物质熵变有关。

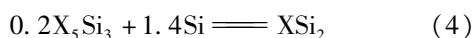
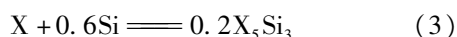
根据相变热力学理论,恒压条件:

$$GdT = HdT + TdG \quad (1)$$

式中: $G$  为吉布斯自由能; $T$  为温度; $H$  为焓。由于  $\text{Si}$  的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\circ$  为 0,标准摩尔生成吉布斯自由函数  $\Delta_f G_m^\circ$  也为 0,而  $\text{XSi}_2$  ( $\text{X}$  代表金属元素)的  $\Delta_f H_m^\circ$  和  $\Delta_f G_m^\circ$  均为正,因此在高温与富  $\text{Si}$  环境下,整个真空熔烧系统(真空炉炉膛内部环境及产品、涂层的集合体)的  $H$  和  $G$  均处于较高水平,为了使系统热力学状态趋于平衡状态,此时易发生形成二硅化物的反应:

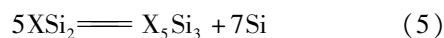


进而形成了  $\text{XSi}_2$ ,而基体内部  $\text{Nb}$  及部分  $\text{X}$  元素含量较高,同时在扩散反应发生初期涂层表面已形成较大量的  $\text{XSi}_2$ ,尤其是  $\text{NbSi}_2$ 。随着扩散的进行,涂层与基体界面附近金属元素的浓度相对较高,可能同时发生的合成反应除式(2)外主要有以下两种:



涂层内部的硅元素随着反应程度的增加内部

消耗量逐渐提升,形成局部的贫硅区域,导致后续合成反应中的硅化物主要来源于高硅化物的分解。



式(2),式(3)和式(4)反应中的  $\text{Si}$  主要来源为式(5)中分解出的  $\text{Si}$ 。但是,对式(5)进行化学式计算,可以看出反应的化学吉布斯自由能为正值,说明该反应在该温度不会自发进行, $\text{NbSi}_2$  的化学稳定性最差。随着表面硅化物涂层之间的反应的增加,在涂层第二次烧结过程中  $\text{XSi}_2$  的成分急剧增加,化学浓度较高,导致各层界面之间发生式(5)的化学反应,越接近基体式(5)进行的概率越大。各组分反应的基本情况如表 1 所示。

因此,通过对涂层截面成分的能谱分析和理论计算分析可知,在涂层与基体的过渡结合层中会出现大量的  $\text{X}_5\text{Si}_3$ ,涂层内部致密层和表面疏松层主要化合物成分为  $\text{XSi}_2$ ,分解的吉布斯自由能为正值,化合物稳定性较高,抗氧化能力强。同时,化学势计算  $\text{NbSi}_2$  的化学稳定性最差,后续涂层在氧化过程中最易发生分解反应,削弱涂层的高温抗氧化能力。

## 2.2 静态氧化与热震行为分析

铌钨合金表面氧化涂层设计要求为  $1600^\circ\text{C}$  下能够长时间工作,图 2 给出了涂层氧化和热震后的截面结构。

表 1 涂层各组分的化学吉布斯自由能变化  
Tab. 1 Change of chemical Gibbs free energy for each coating component

反应式 序号	化学反应 方程式	吉布斯自由能变化 (1 400 ~ 1 450℃)/kJ
(2)	$\text{Nb} + 2\text{Si} = \text{NbSi}_2$	$\Delta G = -115.265 \sim -112.593$
(2)	$\text{Cr} + 2\text{Si} = \text{CrSi}_2$	$\Delta G = -90.105 \sim -87.702$
(2)	$\text{Ti} + 2\text{Si} = \text{TiSi}_2$	$\Delta G = -159.306 \sim -156.693$
(3)	$\text{Nb} + 0.6\text{Si} = 0.2\text{Nb}_5\text{Si}_3$	$\Delta G = -106.117 \sim -105.541$
(3)	$\text{Cr} + 0.6\text{Si} = 0.2\text{Cr}_5\text{Si}_3$	$\Delta G = -71.000 \sim -70.521$
(3)	$\text{Ti} + 0.6\text{Si} = 0.2\text{Ti}_5\text{Si}_3$	$\Delta G = -117.369 \sim -116.641$
(4)	$0.2\text{Nb}_5\text{Si}_3 + 1.4\text{Si} = \text{NbSi}_2$	$\Delta G = -9.148 \sim -7.052$
(4)	$0.2\text{Cr}_5\text{Si}_3 + 1.4\text{Si} = \text{CrSi}_2$	$\Delta G = -19.104 \sim -17.181$
(4)	$0.2\text{Ti}_5\text{Si}_3 + 1.4\text{Si} = \text{TiSi}_2$	$\Delta G = -41.937 \sim -40.053$
(5)	$5\text{NbSi}_2 = \text{Nb}_5\text{Si}_3 + 7\text{Si}$	$\Delta G = 45.738 \sim 35.261$
(5)	$5\text{CrSi}_2 = \text{Cr}_5\text{Si}_3 + 7\text{Si}$	$\Delta G = 95.520 \sim 85.906$
(5)	$5\text{TiSi}_2 = \text{Ti}_5\text{Si}_3 + 7\text{Si}$	$\Delta G = 209.686 \sim 200.263$

从图 2(a) 中看出,涂层经过 1 600℃ 氧化 3 h 后,涂层的过渡层与疏松层厚度相比试验前明显增加,并发生了元素的部分偏析;而涂层在 1 400 ~ 800℃ 空冷热震循环 3 000 次的试验条件下经受的高温温度较低,并未发生涂层结构的明显变化,仅发生了元素的局部偏析,说明涂层承受该条件下的冷热循环能力较强。

从图 2(b) 中看出,氧化温度增加至 1 780℃,涂

层的疏松层和过渡层厚度相对于 1 600℃ 氧化条件下的厚度增加,同时涂层致密层厚度明显下降。在涂层表面形成一层致密的玻璃态氧化膜,氧化膜的形成能够阻止外部氧化性元素的内扩散,起到该条件下的抗氧化作用。但是涂层主体致密层不断消耗,致密层内部活性元素发生外扩散。通过能谱分析得出,致密氧化膜内部夹杂颗粒和外壁相对疏松颗粒主要成分为 Nb 和 Ti,导致涂层整体抗氧化能力呈现衰减的趋势,但涂层在该条件下依然具有抗氧化作用。

通过静态氧化过程分析,涂层的氧化模式可以分析为涂层硅化物分解、合金元素扩散和氧化损失的过程。表面疏松层的涂层内部贯穿性孔隙相对较多,利于氧元素的扩散,导致表面氧化物的形成,由于涂层中 Si 含量较高,在表面首先形成 SiO<sub>2</sub> 氧化膜。同时通过涂层成分分析,涂层内部 Nb 含量较高,发生 Nb 的氧化,形成了挥发性的固体颗粒,在高温条件下穿过较薄的二氧化硅氧化膜,扩散到大气中,对表面氧化膜造成破坏,氧化程度加剧。外界环境中氧气通过表层的气孔或是其他缺陷内扩散至涂层次表面,导致内部涂层的持续氧化,不断在涂层表面处形成二氧化硅和挥发性气态,在热应力的作用下表层氧化膜发生脱落。该过程不断重复,使得整个涂层的疏松层厚度增加,致密层发生消减而降低。在 1 780℃ 的氧化条件下,涂层体系中的二硅化物发生瞬间的氧化分解,在氧浓度相对较低的条件下,形成具有抗氧化能力的二氧化硅氧化膜与亚稳态硅化物,反应的方程式为: XSi<sub>2</sub> → X<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub>,产生的挥发性成分相对较少,表面氧化膜的完整性显著增加,在表面形成了一层玻璃态的二氧化硅氧化膜,达到高温抗氧化作用。

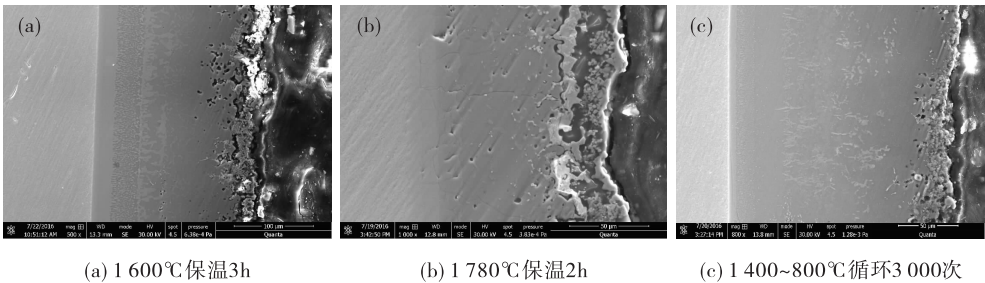


图 2 涂层高温试验后的截面结构  
Fig. 2 Cross-sectional morphology of coating after high temperature oxidation



### 2.3 高温瞬时烧蚀行为分析

发动机推力室身部在工作过程中受到试验条件、工作状态、氧化剂和冷却等条件变化,导致局部

温度异常升高,会发生身部局部的偏烧。图3给出了标准试片下涂层的瞬时高温烧蚀后的截面结构。图4为高温条件下 Hf 与 Cr 和 Ti 反应相图<sup>[9-10]</sup>。

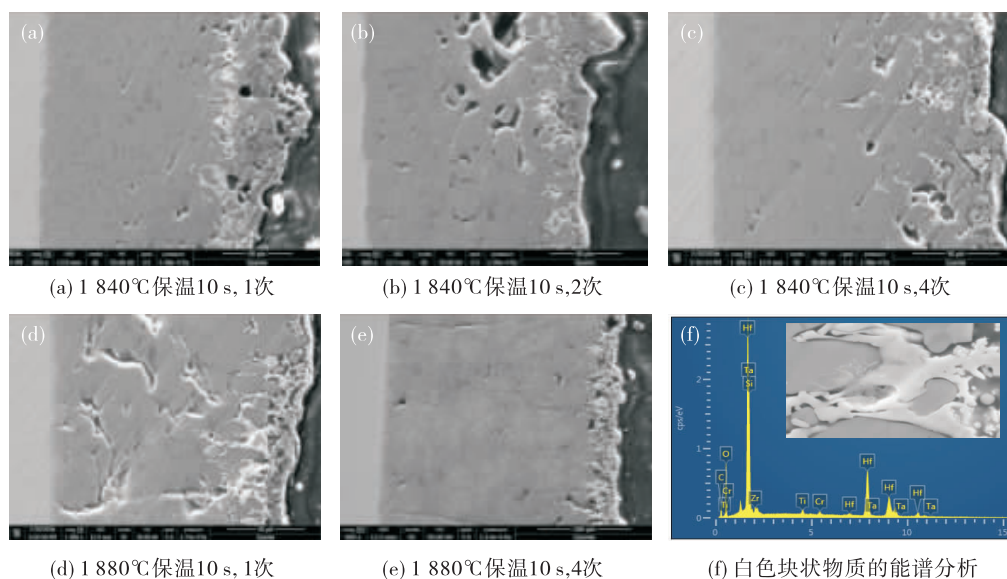


图3 涂层高温瞬时烧蚀后的截面结构和能谱分析

Fig. 3 Cross-sectional morphology and EDS analysis of coating after high instantaneous temperature

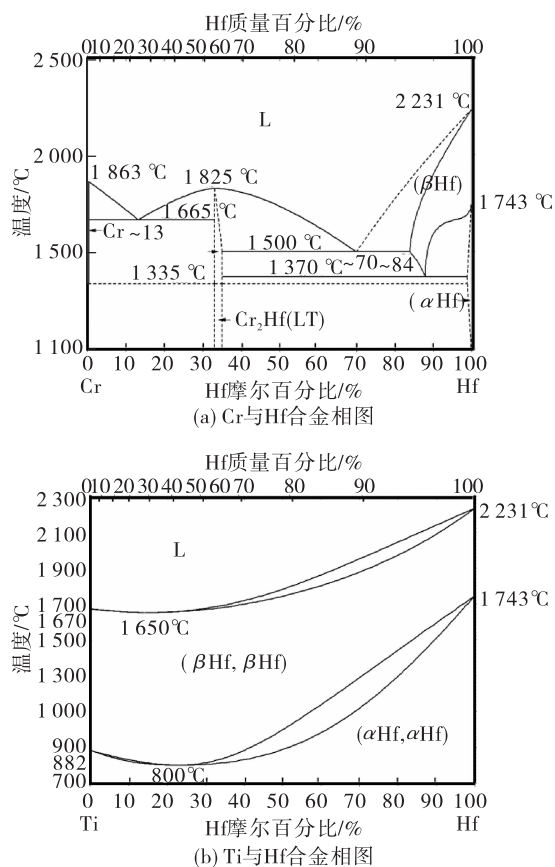


图4 Cr-Hf / Ti-Hf 合金相图

Fig. 4 Phase Diagram of Cr-Hf and Ti-Hf alloys

经过1 840℃的高温热烧蚀试验见图3(a),图3(b)及图3(c),可以看出涂层内部出现明显的成分偏析,形成烧蚀网格结构,并且内部孔隙形成贯穿性孔结构,失去高温热防护能力。表面氧化生成玻璃态氧化膜厚度较小。通过涂层内部区域能谱分析,表面白色块状区域的主要成分为 $\text{HfO}_2$ ,该氧化物高温脆性较大,并且高温状态不稳定,因此不利于涂层的高温抗氧化能力。

经过1 880℃的高温热烧蚀试验见图3(d)和图3(e),涂层内部出现明显的烧蚀组织,表面氧化未生成玻璃态氧化膜,表面氧化物进行能谱分析,主要元素为Hf与O,分析认为表面氧化形成了 $\text{HfO}_2$ ,其他未氧化区域的成分正常。因此,通过验证试验表明,涂层在静态氧化温度为1 800℃时,在高温热震循环条件下便会出现异常烧蚀组织,表面玻璃态氧化膜不完全,成分逐步向脆性晶体 $\text{HfO}_2$ 转变,缺少抗氧化作用。

随着试验温度的升高,涂层内部烧蚀网格结构越发明显,并且内部形成大量的贯穿性孔结构,涂层丧失高温热防护能力。同时,表面与截面成分分析证明,随着试验温度升高,涂层表层钎成分明显

增加,在1 880℃的试验条件下,涂层仅在表面层存在氧化钨物质,钨元素基本全部扩散至涂层表层,形成  $\text{HfO}_2$  氧化物,涂层的抗氧化及抗冲刷能力下降。

如图4所示在1 500℃的高温条件下,Hf与Cr,Ti发生固熔反应,形成晶体化合物。涂层在高温条件下,体系内部的Cr,Ti与Hf发生共熔反应,导致涂层结构发生变化。同时,资料显示Hf在高温下活性较高,容易在高温条件下发生外扩散,导致涂层

表面Hf成分的偏聚。因此,在发动机推力室身部设计时要充分计算分析验证,避免出现温度急剧升高的情况,保证发动机的稳定可靠工作。

## 2.4 动态高温烧蚀行为分析

对某型发动机经过高模热试车考核后涂层的截面结构进行对比分析,研究涂层不同条件下的氧化过程。图5给出了铌钨合金表面高温抗氧化涂层在不同温度条件下的氧化反应过程,不同的氧化温度和时间造成了涂层氧化后结构的变化。

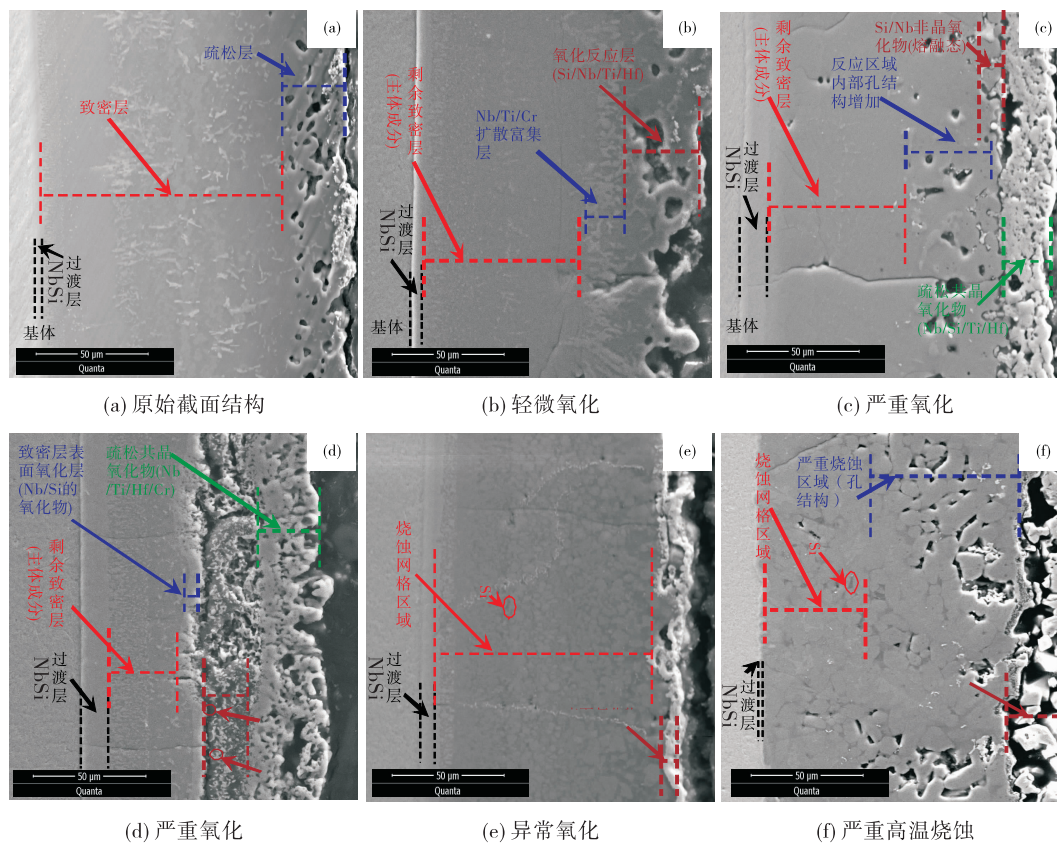


图5 铌钨合金表面高温抗氧化涂层在不同温度条件下的氧化截面形貌

Fig. 5 Cross-sectional morphology of high temperature oxidation resistant coating on Nb-Hf alloy under different temperature conditions

从涂层制备完成后的截面结构如图5(a)所示,可以明显看出涂层由三层结构组成,包含表面疏松层、中间主体致密层、与合金基体形成冶金扩散结合的过渡层。

图5(b)为涂层发生轻微氧化反应后的截面结构。在试验件身部热试车考核过程中,外表面温度为1 220℃,持续时间为460 s,经过高温反应后表面疏松层厚度增加,表面孔的尺寸较正常状态明显增

大,涂层发生了轻微的高温结构变化。

图5(c)为涂层发生较为严重氧化反应后的截面结构,在试验件身部热试车考核过程中,外表面温度为1 350℃,持续时间为460 s,可以看出疏松层厚度显著增加,内部形成大量的孔结构,致密层比例显著降低,涂层表面形成一层氧化保护层,氧化层与疏松层之间具有熔融状态的填充层。分析成分分布:表层氧化物为Nb,Si,Ti和Hf的氧化物;熔

融状态层为  $\text{SiO}_2$ ; 疏松层为  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ti}$  和  $\text{Nb}$  的二硅化物; 致密层为  $\text{NbSi}_2$ ; 过渡层为  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 。由于涂层主体结构中残留一定厚度的致密层, 涂层仍具有高温热防护作用<sup>[11-12]</sup>。同时, 可以分析出, 经过该温度和时间的热试车考核, 涂层内部  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ti}$  和  $\text{Hf}$  的富集相基本消失, 涂层表面形成了较厚的  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ti}$  和  $\text{Hf}$  的氧化物, 说明在高温氧化过程中, 涂层体系内部  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Cr}$  和  $\text{Hf}$  活性元素发生外扩散, 导致涂层内部成分发生变化。分析看出, 表面层  $\text{Cr}$  元素含量相对较低, 是由于  $\text{CrO}_3$  为易挥发性的氧化物, 在高温条件下发生  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CrO}_3$  的氧化反应, 导致表面  $\text{Cr}$  含量降低。

图 5(d) 为涂层发生严重氧化反应后的截面结构, 在试验件身部热试车考核过程中, 外表面温度为  $1\,470^\circ\text{C}$ , 持续时间为  $697\text{ s}$ , 可以看出涂层结构发生明显的变化, 结构分布为: 过渡层-致密层-氧化层-熔融氧化物层-疏松氧化物层。疏松氧化物为  $\text{Nb}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ti}$  和  $\text{Hf}$  的氧化物; 熔融氧化物层为  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; 氧化层为  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ ; 致密层为  $\text{NbSi}_2$ ; 过渡层为  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 。该涂层表面疏松层基本消失, 分析原因为表面形成了一定厚度的合金氧化共熔层, 对氧化性气氛的扩散具有显著的阻碍作用, 导致涂层内部疏松层区域主要发生“ $\text{NbSi}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Nb}_5\text{Si}_3 + \text{SiO}_2$ ”化学反应, 生成物具有较好的高温稳定性, 并且  $\text{SiO}_2$  具有较好的高温自愈合性能, 使得涂层形成了一定厚度的致密  $\text{SiO}_2$  氧化膜。其他现象及原因与图 5(b) 中涂层变化过程和原因相同。

图 5(e) 为涂层发生异常高温氧化烧蚀后的截面结构, 在试验件身部热试车考核过程中, 外表面温度为  $1\,600^\circ\text{C}$ , 持续时间为  $30\text{ s}$ , 在高温工作过程中, 涂层内部的活性元素  $\text{Ti}$ ,  $\text{Cr}$  和  $\text{Hf}$  发生剧烈的外扩散, 在高温短时间下与氧化性气氛未发生氧化反应, 低熔点  $\text{Ti}$  和  $\text{Cr}$  直接发生挥发, 导致涂层体系内部严重富硅, 形成了大量的网状型结构。同时,  $\text{Hf}$  熔点较高, 在涂层表面富集, 形成一定量的  $\text{HfO}_2$ 。涂层主体结构发生明显破坏, 基本丧失抗氧化能力。随着高温氧化温度提高和氧化时间的增加, 外表面温度提升至  $1\,650^\circ\text{C}$ , 持续时间为  $5\text{ s}$ , 涂层结构基本转变为图 5(f) 中的状态。涂层表面形成大量

的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{HfO}_2$  氧化物颗粒, 同时, 瞬间的高温导致涂层之间的氧化反应并未进行, 大量发生  $\text{Si}$  与  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ti}$  等物质的挥发, 导致涂层内部孔结构和网状组织增加, 涂层完全失去抗氧化能力。

通过分析认为涂层的主体成分为  $\text{XSi}_2$ , 在氧化条件下发生氧化分解, 导致涂层内部  $\text{Nb}$  与  $\text{Si}$  等物在热试车过程中发生氧化, 其反应过程的吉布斯自由能变如图 6 所示。

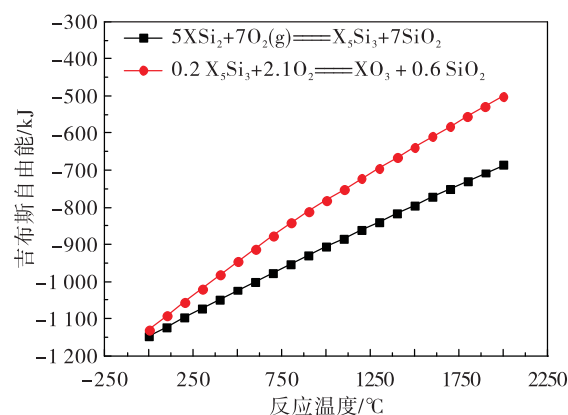
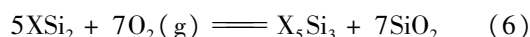


图 6  $\text{XSi}_2$  氧化分解反应与  $\text{X}_5\text{Si}_3$  发生氧化的吉布斯自由能变化

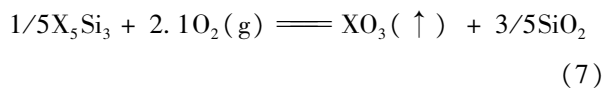
Fig. 6 Gibbs free energy change of  $\text{XSi}_2$  oxidative decomposition reaction and  $\text{X}_5\text{Si}_3$  oxidation

在氧气条件下  $\text{XSi}_2$  可以发生氧化, 反应方程式如下:



在  $0 \sim 2\,000^\circ\text{C}$  范围内, 具有较大的化学反应驱动力, 在富氧环境中易于发生反应, 高温条件下二氧化硅具有较好的成膜性能。

随着氧化过程的持续和氧化温度的提升, 对于  $\text{XSi}_2$  不完全氧化而生成的中间产物  $\text{X}_5\text{Si}_3$  在有氧的条件下继续发生氧化反应, 对应的方程式为:



可以看出在  $0 \sim 2\,000^\circ\text{C}$  范围内同样具有较大的化学反应驱动力, 该反应很容易进行。在氧化气氛浓度较高的情况下,  $\text{X}_5\text{Si}_3$  发生持续的氧化分解反应, 生成易挥发的  $\text{XO}_3$ , 降低了  $\text{SiO}_2$  保护膜完整性, 即涂层抗氧化能力逐渐削弱, 导致涂层发生氧化失效。



### 3 结论

通过系统分析研究铌钨合金抗氧化涂层的高温氧化失效过程、组织结构演变及失效机理,得到如下结论:

1) Si-Cr-Ti 系硅化物涂层具有界面过渡层、中间致密层和表面疏松层,界面过渡层为  $X_5Si_3$ ,  $XSi_2$  的复合结构,疏松层和致密层为  $XSi_2$ 。

2) 在 1 800℃ 以下的氧化条件下,涂层表面易形成结构稳定的二氧化硅氧化膜,阻止外部氧元素的持续内扩散,随着氧化温度 and 时间的增加,表面氧化膜的厚度增加,不断发生氧化损耗,导致氧化后能力降低。

3) 在超高温氧化条件下,工作氧化温度大于 1 800℃,涂层内部形成大量的烧蚀型网格结构,涂层成分扩散速度增加,使得合金中的 Hf 发生剧烈的外扩散,发生 Hf 与 Si 的同时氧化,涂层内部结构发生破坏及孔隙显著增加,涂层表面未形成致密二氧化硅氧化膜,无氧化防护作用。

4) 在液体姿轨控发动机正常工作条件下涂层满足型号的使用要求,而温度异常升高,涂层发生异常烧蚀失效,抗氧化能力急剧衰减。

#### 参考文献:

- [1] 张绪虎,汪翔,贾中华,等. 小推力姿/轨控液体火箭发动机材料的研究进展[J]. 宇航材料工艺,2005(5):11-15.
- [2] 肖来荣,许谅亮,易丹青. 铌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] 孙佳,王玉,付前刚. 铌合金高温热防护及其抗氧化硅化物涂层[J]. 中国材料进展,2018,37(10):817-825.
- [4] FEI X A, NIU Y R. Oxidation behavior of  $Al_2O_3$  reinforced  $MoSi_2$  composite coatings fabricated by vacuum plasma spraying[J]. Ceramics International, 2010, 36(4): 2235-2239.
- [5] CABOURO G, 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(S2): 526-531.
- [6] 田进鹏,周小军,赵刚. 航天发动机用铌钨合金高温抗氧化复合涂层的制备研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2016,44(2):18-22.
- [7] 潘兆义,蔡刚,马双民,等. 硅化物涂层对铌钨合金的热防护行为研究[J]. 火箭推进,2015,41(3):59-65.  
PAN Zhaoyi, CAI Gang, MA Shuangmin. Research of thermal protection behavior for silicide coatings on Nb-W alloys used at high temperature[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2015, 41(3): 59-65.
- [8] 潘兆义,蔡刚,宋国新. 铌钨合金推力室身部表面高温防护涂层的工艺技术研究[J]. 火箭推进,2016,42(4): 68-73.  
PAN Zhaoyi, CAI Gang, SONG Guoxin. Research of thermal protection silicide coatings on Nb-Hf alloys used as attitude control engine thrust chamber[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2016, 42(4): 68-73.
- [9] 张松,郭喜平. Hf 含量对 Nb-Si 基超高温合金组织的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2015,44(9):2182-2188.
- [10] WU W P, ZHAO F C. Growth mechanism of polycrystalline Ir coating by double glow plasma technology[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2012, 25(6): 469-479.
- [11] 王堃,王国强. 双组元推力室热防护涂层工艺技术研究[J]. 火箭推进,2018,44(2):76-81.  
WANG Kun, WANG Guoqiang. Research on thermal protection coating technique of bipropellant thrust chamber[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2018, 44(2): 76-81.
- [12] QIAN J G, XIAO S M, ZHAO T. Effect of technical parameters on surface morphology of electro deposition of Iridium layer in aqueous system[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(7): 1139-1143.

(编辑:马 杰)