

# 双组元推力室热防护涂层工艺技术研究

王堃<sup>1</sup>, 王国强<sup>2</sup>

(1. 海装西安局, 陕西 西安 710065; 2. 西安航天发动机有限公司, 陕西 西安 710100)

**摘要:**针对双组元姿轨控发动机推力室铌钎合金材料的高温抗氧化防护进行了涂层工艺技术研究,在合金表面制备了Si-Cr-Ti体系硅化物涂层,通过真空烧结、高温抗氧化和热震试验、显微组织分析,对涂层的成型过程、形貌、组织结构、性能和防护机理进行了分析。结果表明,通过真空烧结形成了过渡/结合层、致密层和疏松层结构的硅化物涂层,过渡层分布均匀,致密层厚实,疏松层相对较薄且成型较好,经过两代工艺优化,涂层在1 700 ℃下的氧化寿命达到7 h,1 400~8 00 ℃空冷热震循环寿命达到4 500次,在热试车考核过程中涂层最高工作温度可达到1 350 ℃,试后涂层依然具有一定厚度的致密层,具有高温防护作用,满足型号对涂层性能的要求。

**关键词:**铌钎合金;硅化物涂层;抗氧化;热震

**中图分类号:**V261-34 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-9374(2018)02-0076-06

## Research on thermal protection coating technique of bipropellant thrust chamber

WANG Kun<sup>1</sup>, WANG Guoqiang<sup>2</sup>

(1. Xi'an Bureau, Naval Equipment Department of China, Xi'an 710065, China;

2. Xi'an Space Engine Company Limited, Xi'an 710100, China)

**Abstract:** The coating technology for protecting the Nb-Hf alloy bipropellant thrust chamber of attitude and orbital control engine from high-temperature oxidation is studied in this paper. The Si-Cr-Ti system silicide coating was prepared on the surface of Nb-Hf alloy. The forming process, morphology, structure, properties and protective mechanism of the coating were analyzed by vacuum sintering, high-temperature anti-oxidation experiment, thermal shock experiment and microstructure analysis. The results show that the silicide coating formed by vacuum sintering consists of transition/bonding layer, dense layer and loose layer; the distribution of transition layer is uniform, the dense layer is thick and the loose layer is relatively thin but has a good morphology. With two generation of process optimization, the oxidation life of the coating reaches up to 7 h at 1 700 ℃ and the air-cooling and thermal shock cycle life reaches to 4 000 times at 1 400~800 ℃. During the hot test assessment process, the maximum operating temperature of the coating reached 1 350 ℃. After the test, the coating still has a certain thickness dense layer. The test result indicates that the silicide coating can provide high-temperature protection and meet the coating performance requirements.

**Keywords:** Nb-Hf alloy; silicide coating; anti-oxidation; thermal shock

收稿日期:2017-07-20;修回日期:2018-01-31

作者简介:王堃(1983—),男,工程师,研究领域为液体火箭发动机特种加工技术

## 0 引言

姿轨控发动机普遍采用双组元推进剂液体火箭发动机,由于推进剂燃烧温度较高(NTO/MMH的燃烧温度可达2 700℃),且姿控轨控发动机以脉冲工作为主,对推力室材料的耐温性、耐热冲击性能和寿命提出了非常高的要求,因此,抗高温材料的研制成为姿控轨控发动机提高性能和可靠性的关键技术<sup>[1]</sup>。

铌钨合金(NbHf10-1)具有高温强度高、密度低、冲击韧性和加工成形能力优异的特点,是目前姿控双组元液体发动机推力室优选材料,但是当环境温度高于600℃时铌钨合金将迅速发生氧的沿晶氧化,生成粉状氧化物即所谓的“pest”效应而失效,必须在其表面施加特种高温抗氧化涂层进行防护<sup>[2-3]</sup>。

国内外在铌钨合金材料表面通常采用料浆真空熔烧法制备Si-Cr-Ti体系耐高温抗氧化涂层,该体系涂层最早由美国人Priceman和Sama开发,目前仍在各类航天器、轨道机动发动机上应用。其形成包括3个基本过程:首先通过喷涂或浸涂方法在铌钨合金零件表面涂覆各类元素粉末混合物;然后采用真空熔烧方法使粉末混合物处于熔融或半熔融状态,同时熔体中的Ti、Si等元素之间以及与基体之间发生反应和扩散,形成扩散过渡层和致密层中的各类功能性物质;最后冷却凝固形成涂层。该涂层外层是涂层主体,由复杂的(Nb、Cr、Ti)Si<sub>2</sub>相组成,扩散过渡层由(Nb、Ti)Si<sub>2</sub>相和(Nb、Ti)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相共存的致密混合相组成<sup>[4-7]</sup>。高温下Si-Cr-Ti体系耐高温抗氧化涂层具有良好的热稳定性、抗氧化性,以及与基体良好的结合力,并在高温下可以有效阻挡氧穿过涂层与基体接触,防止铌钨合金基体氧化,从而起到高温抗氧化效果,因此涂层的致密度对其抗氧化性能有决定性的影响。

本文对我国双组元姿轨控发动机推力室热防护涂层工艺技术进行了研究。

## 1 涂层的制备过程及试验方法

### 1.1 基体成分及处理

本试验选用铌钨合金(NbHf10-1),该类合金具有熔点高,高温性能稳定等特点。试片加工尺寸为70×8.5×1 mm,经打磨、抛光,酸洗后烘干备用。热试车考核所用为产品件,经打磨、抛光,酸洗等

工序。

### 1.2 硅化物涂层的制备

铌钨合金试片及产品酸洗后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和Ti为主,然后添加不同含量的功能元素,制备喷涂料浆。通过喷涂、真空烧结进行试片表面的涂层制备,涂层厚度控制在60~120 μm之间。

### 1.3 试验方法

1)抗高温氧化:选用高温热震试验台,具体过程为将带有涂层的试片(70×8.5×1 mm)在极短时间内加热至要求温度,保温至要求时间,然后关闭加热装置,分析涂层的氧化情况;

2)空冷热震试验:选用高温热震试验台,具体过程为将带有涂层的试片(70×8.5×1 mm)在极短时间内加热至1 400℃,立刻自然冷却至800℃,完成一次热震循环,循环进行记录热震寿命。

3)根据发动机产品的使用条件进行热试车考核。

## 2 涂层组织结构和性能分析

针对发动机研制需求,进行了两代铌钨合金热防护涂层的研制,涂层代号为A和B,二者的涂覆和烧结工艺完全相同,B是在A涂层研制基础上进行的工艺优化,通过优化调整涂层配方Si-X中功能成分X,使涂层在高温熔烧过程中熔融充分,涂层元素反应充分,从而提高涂层性能,增强涂层的致密性,提高涂层流动性和高温性能。

### 2.1 涂层的组织结构

对高温熔烧后涂层试片的截面进行扫描电镜研究分析(如图1),铌钨合金表面Si-Cr-Ti系涂层明显具有过渡/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。同时,通过涂层截面成分分析,可以看出各功能成份满足涂层抗氧化过程反应成份和分布状态的需求。

由图1可见,图中共有4层:①层为基体,涂层平均总厚度约160 μm,明显分为三层;②层为过渡/结合层,平均厚约7 μm,与基体结合紧密;③层为致密层,其平均厚度约为100 μm,其间孔洞、裂纹极少;④层为涂层外表疏松层,孔洞较多。③和④层的成分以Ti和Si为主,由表层向基体此两种成分呈下降趋势,且Cr、Nb整体分布较为均匀。

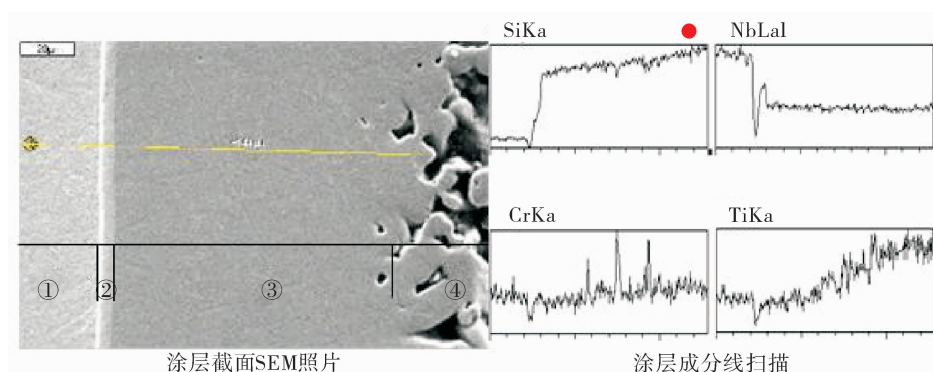


图 1 铌钨合金涂层的截面结构和成分分布

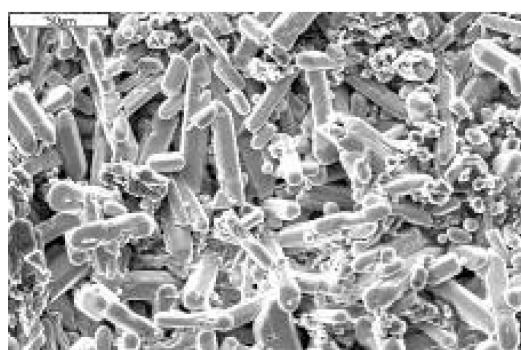
Fig. 1 Section structure and composition distribution of coating for Nb – Hf alloy

根据相关文献中的 Ti – Si 二元相图和 Nb – Si 相图可推断相组成分别为 (X)Si<sub>2</sub> (X 代表 Ti, Cr, Nb 及相关功能元素) 和单质 Si; 而在②层中 4 种主功能元素含量均有不同程度的锐减, 说明在②层中成分分布与③、④层中不同, 因此推断②层中的主要相已发生变化。成分分析表明, ③、④层成分摩尔比满足  $n(X):n(Si) \approx 1:2$ , 表明其应为 (X)Si<sub>2</sub>; ②层成分摩尔比满足  $n(X):n(Si) \approx 1:1$ , 表明其应为 (X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 (X)Si<sub>2</sub> 的混合相<sup>[8-10]</sup>。

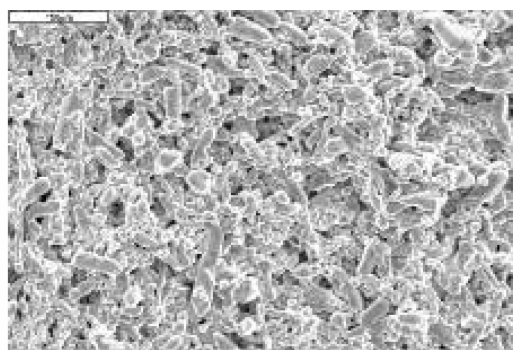
试片表面涂层进行了两次熔烧, 未见到涂层发生分层现象, 这充分说明 Si – Cr – Ti 系涂层具备断续反应能力, 在同样条件下, 熔烧完毕的涂层重新

补充涂层原料后再次进行真空熔烧。前一次熔烧过程形成的耐高温相冷却后, 重新进入真空高温环境仍可以继续产生相变, 说明此系列涂层具有较好的厚度控制能力。

图 2 给出了在固定的烧结温度和保温时间下, A, B 两种涂层的表面状态。可以看出两种涂层表面均呈现较为规则的圆棒状形态, 其中 B 涂层的表面圆棒状颗粒的搭接孔隙较小, 并且晶粒尺寸相对较小, 涂层的表面质量较好。分析认为, B 涂层具有更好的高温流动性, 涂层在烧结过程中能够完全铺展, 使得烧结后涂层表面状态较好。



A(500×)



B(500×)

图 2 铌钨合金涂层的表面形貌

Fig. 2 Surface topography of coating for Nb – Hf alloy

A 涂层与 B 涂层的截面结构如图 3 所示, 可以看出涂层烧结后均是由过渡层、致密层和疏松层组

成, 其中 B 涂层内部结构中疏松层所占的百分比明显降低, 涂层致密程度更好。

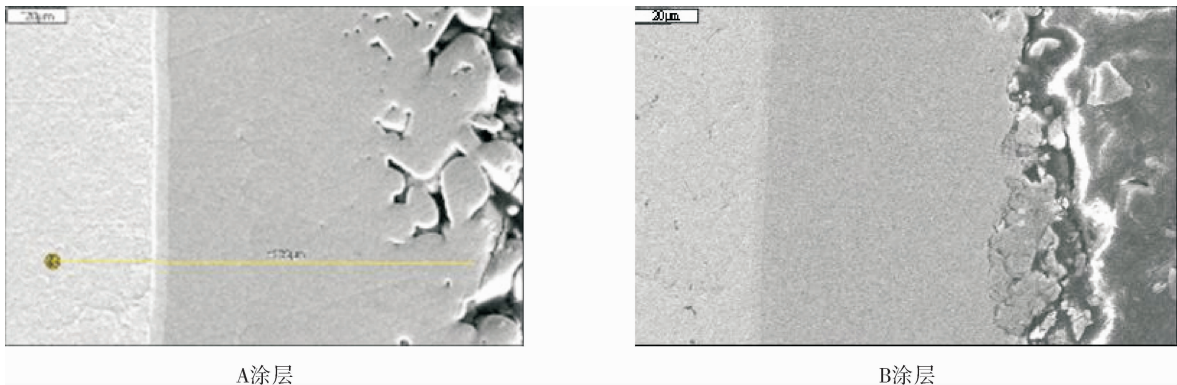


图 3 铌钪合金涂层的截面结构  
Fig. 3 Cross section structure of coating for Nb – Hf alloy

2.2 涂层的高温性能和分析

对两种涂层在 1 700 ℃ 下的氧化寿命和 1 400 ~ 800 ℃ 的空冷热震循环寿命进行了试验。A 涂层静态抗氧化寿命为 4 小时,热震循环次数 3 500 次; B 涂层静态抗氧化时间达到 7 h,热震循环次数超过 4 500 次。

图 4 为 A 涂层和 B 涂层经过 1 700 ℃ 高温氧化

后的截面形貌,从图中可以明显看出 A 涂层氧化 3 h 后,涂层虽未完全失效,但是致密层的比例明显降低,疏松层的厚度增加比较明显,而 B 涂层表面氧化后形成了熔融的玻璃态物质,有利于增加涂层的抗氧化能力,同时致密层经过 6 h 氧化后削减程度要低于 A 涂层。

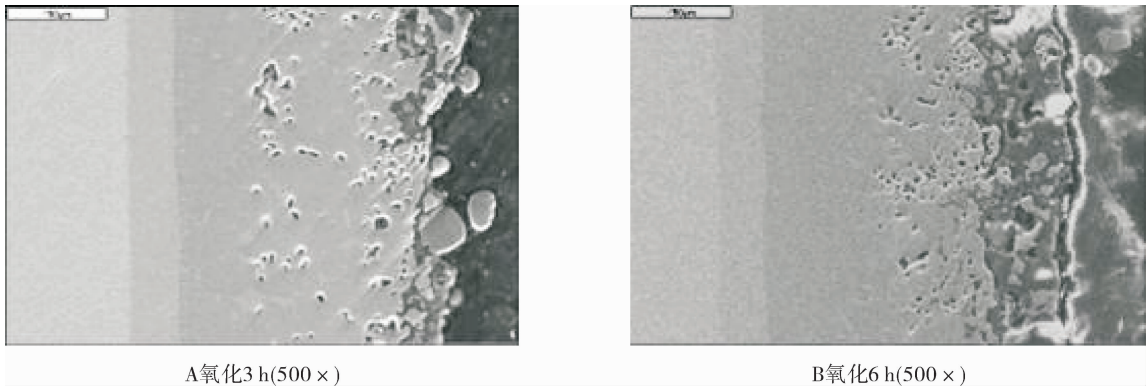


图 4 铌钪合金涂层经过 1 700 ℃ 氧化后的截面结构  
Fig. 4 Cross section structure of coating after oxidation at 1 700 ℃

图 5 为 A 涂层和 B 涂层经过 1 400 ~ 800 ℃ 空冷热震后的截面形貌,可以明显看出 A 涂层热震 3 000 次后,涂层虽未完全失效,但是致密层的比例明显降低,疏松层的厚度增加比较明显,而 B 涂层外表面经过 4 500 次热震后形成了熔融的玻璃态物质,有利于增加涂层在热震过程中的抗氧化能力。

2.3 产品热试车考核及分析

选取了某型号的热试车考核情况,涂层为 B 涂层,发动机点火 498 s,试车过程中的最高室压为 0.8 MPa,外壁面最高温度为 1 350 ℃,试车后产品内表面涂层的表面和截面结构如图 6 所示。

从图 6 中可以看出涂层整体状态良好,未见涂层损坏基体外露现象。延伸段工作温度低,涂层基



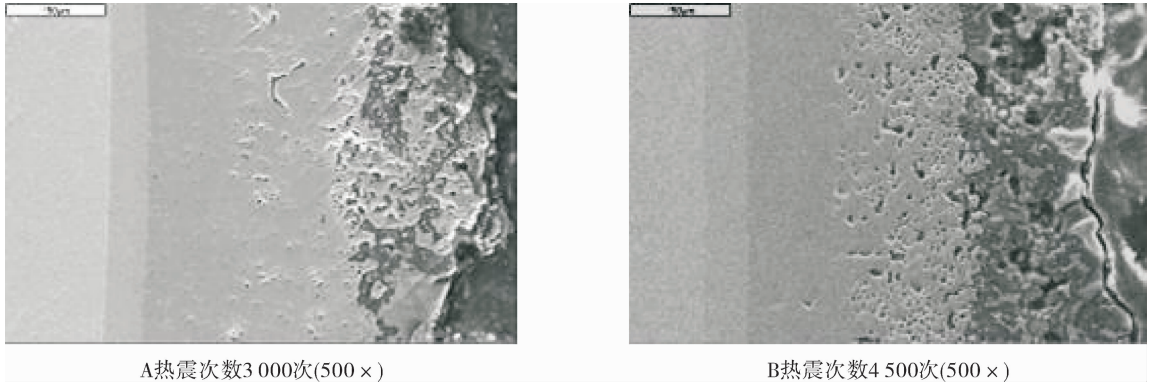


图 5 铌钎合金涂层经过热震循环后的截面结构  
Fig. 5 Cross section structure of coating after thermal shock cycle

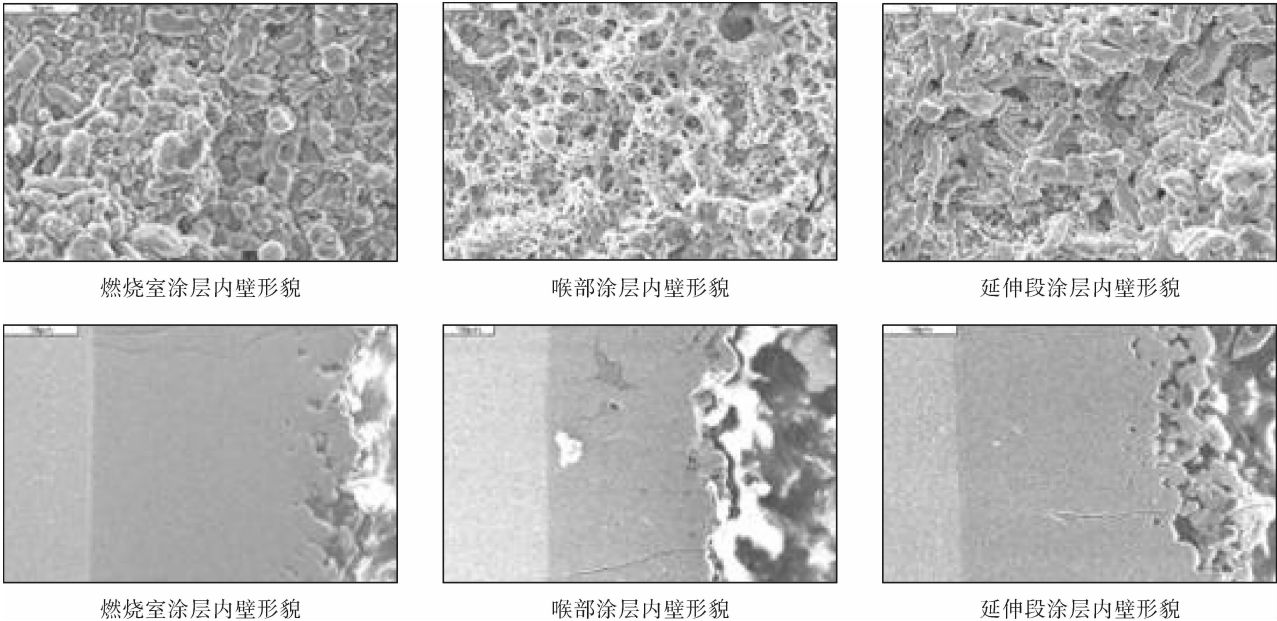


图 6 推力室内表面涂层表面和剖面形貌  
Fig. 6 Surface and cross section morphology of coating on surface of thrust chamber

本保持了制备烧结特征,主要以棒状颗粒为主;圆柱段涂层表面棒状颗粒消失,以圆形颗粒状为主,该区域在工作温度下已参与到涂层使用状态;喉部区域表面相对粗糙,呈现部分功能性结构损失的“韧窝”形貌,并具有致密的玻璃态功能性结构,涂层整体状态良好,未见涂层损坏基体外露现象。

经过 498 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的发生较大程度的冲蚀作用,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/结合层厚度增加。

3 结论

1) 铌钎合金表面 Si - Cr - Ti 系涂层通过真空烧结形成了过渡/结合层、致密层和疏松层结构,渡

层分布均匀,致密层厚实,疏松层相对较薄且成型较好。

2) 铌钨合金高温抗氧化涂层经过两代工艺优化,在1 700 ℃下的氧化寿命达到7 h,1 400 ~8 00 ℃空冷热震循环寿命达到4 500 次。

3) 铌钨合金高温抗氧化涂层在热试车考核过程中最高温度可达到1 350 ℃,并且试车完成后涂层依然具有一定厚度的致密层,具有高温防护作用,满足了型号对涂层性能的要求。

#### 参考文献:

- [1] 汪翔,张绪虎,胡欣华,等. 多层 Nb/Mo 复合材料的制备与微观组织分析[J]. 材料工程,2002(增刊): 157-159
- [2] 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, et al. Research on thermal protection behavior of silicide coating on Nb-W alloys used at high temperature [J]. Journal of rocket propulsion, 2015, 41(3): 59-65.
- [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] 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.
- [5] 刘昌国. 高比冲双组元液体远地点火箭发动机研究[J]. 上海航天,2003(4): 30-33
- [6] 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
- [7] FEI Xiaoi, NIU Yaran, JI Heng, et al. Oxidation behavior of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reinforced  $\text{MoSi}_2$  composite coatings fabricated by vacuum plasma spraying [J]. Ceramics international, 2010, 36: 2235-2239.
- [8] CABOURO G, LE GALLET S, CHEVALIER S, et al. Dense  $\text{MoSi}_2$  produced by reactive flash sintering: control of Mo/Si agglomerates prepared by high-energy ball milling [J]. Powder technology, 2011, 208: 526-531.
- [9] 陈道勇,贾中华.  $\text{MoSi}_2$  涂层高温抗氧化性能和微观组织[J]. 宇航材料工艺,2012,42(1): 100-104.
- [10] 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 on thermal protection coatings on body surface of Nb-Hf alloy thrust chamber [J]. Journal of rocket propulsion, 2016, 42(4): 68-73.

(编辑:马 杰)