铌合金表面改性 Ti-Cr-Si 保护涂层耐热性研究 *

王 禹[1] 陈 旻[2] 郜嘉平[1] 胡行方[1]

[1](中国科学院上海硅酸盐研究所 200050)

[2](东南大学应用数学系)

摘 要

使用料浆熔烧工艺在 C-103 铌合金表面制备了 Ti-Cr-Si 硅化物保护涂层. 利用光学显微镜、X 射线能量色散谱 EDAS 、RAX-10 型衍射仪、EPMA-8705QH$_2$ 等仪器分析研究了涂层组成、结构和耐热性能之间的关系. 结果表明, 选择合适的添加元素和基体预处理工艺, 能显著提高涂层的高温抗氧化性能.

关键词 铌合金—硅化物涂层—高温抗氧化性

1 引 言

目前卫星姿态控制发动机 10N 、22N 双组元推力室采用的是表面涂硅化物涂层的铌合金燃烧室. 这种推力室的工作寿命取决于涂层寿命, 涂层的高温性能决定了推力室的工作温度. 燃烧室的工作温度越高, 推力室的比冲就越高, 但涂层在高温环境下的工作寿命就会缩短. 为使铌合金推力室在较高温度下工作, 从而得到较高的比冲, 并能满足长寿命的使用要求, 常在 Ti-Cr-Si 硅化物涂层系统中加入改性元素来改善硅化物涂层性能. 但过去的研究表明, 许多添加剂如 Al 、V 、Nb 、Fe 、Y_2O_3 、ZrO_2 、GeO_2 等元素或难熔氧化物, 均未能有效提高涂层的高温性能, 从而限制了燃烧室的工作温度.

高性能保护涂层不仅与组成有关, 还受工艺方法的影响. 本文采用料浆熔烧工艺, 并根据元素的物理化学性质, 在 Ti-Cr-Si 涂层系统中同时加入多种相容性元素, 制备高温抗氧化硅化物涂层, 研究成份、组织和性能之间的相互关系, 以提高铌合金推力室的高温性能.

2 实验内容与方法

2.1 底材成份及表面化学处理

试验所用材料及其它化学成份由上海有色金属研究所提供, 成份测定使用美国产 503 型原子吸收光谱仪进行光谱分析得到.

涂层底材选用合金牌号为 C-103 的铌合金, 成份如表 1.

* 中国科学院上海硅酸盐研究所重点军工配套项目资助
1999-11-08 收到原稿, 2000-04-29 收到修定稿

表 1　C-103 铌合金化学成份 (wt%)

成份	Hf	Ti	Zr	Fe	Si	C	N	H	O	Equilibrium component
wt%	9.1—10.4	0.76—1.09	0.47—0.58	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.001	0.02	Nb

将该成份的铌合金制成尺寸为 70 × 8 × 1 mm 的试样，涂层前的预处理工艺如下：

去毛刺及氧化皮→清洗→去油处理→酸洗→水洗→烘干.

2.2　涂层组成及料浆制备

选用组成一定的 Ti-Cr-Si 硅化物系统，添加两组不同改性元素 Ge、Mo、W 和 Zr、Al，将各种金属粉过 320 目筛，按重量百分比混合，并加入适当比例的稀释剂和粘结剂，经研磨制备成二种粘稠悬浮料浆.

2.3　涂层样品制备

采用浸渍涂覆工艺，在化学处理过的 C-103 铌合金板材上涂覆一层厚度均匀的料浆涂层，然后自然干燥. 在专用真空炉内按熔烧工艺熔烧，制备成难熔金属保护涂层试样，Ge、Mo、W 和 Zr、Al 改性后的涂层分别记为 1# 和 2# 试样.

2.4　高温静态大气抗氧化试验

在专用抗氧化试验设备上用内热法对二种改性涂层做 1600°C 大气静态抗氧化试验，温度监测使用 WGS-01 型精密光学温度计，涂层表面产生点泡状物时判定为涂层失效.

2.5　试片制备与测试

用金刚石砂轮将两种改性涂层试样均剪裁成 15 × 8 × 1 mm 尺寸、经镶样、抛光、腐蚀后制成金相试片. 用日本产 Neophot21 型金相显微镜观察涂层结构与形貌，利用 X 射线能量色散谱 EDAS 以及 RAX-10 型衍射仪分析涂层组成，使用 EPMA-8705QH$_2$、EDS、TN-5502N 仪器定量分析涂层断面成份，用 EPMA-8705 型仪器对氧化后的涂层表面进行元素分析.

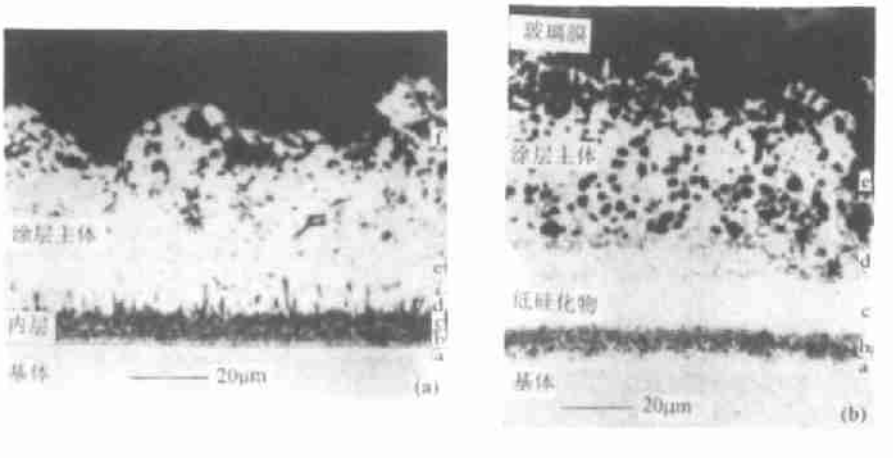


图 1　1# 原始涂层结构 (a) 和 1600°C 氧化 17 h 后涂层结构 (b)

Fig.1　Microstructure of the prior 1# coating (a) and 1# coating after oxidation at 1600°C (b)

3 结 果

3.1 涂层结构与形貌

添加 Ge 、Mo 、W 的 Ti-Cr-Si 硅化物涂层在高温抗氧化试验前后的结构形貌如图 1,Zr 、Al 改性的 Ti-Cr-Si 硅化物涂层高温抗氧化试验前后的结构形貌如图 2 所示.

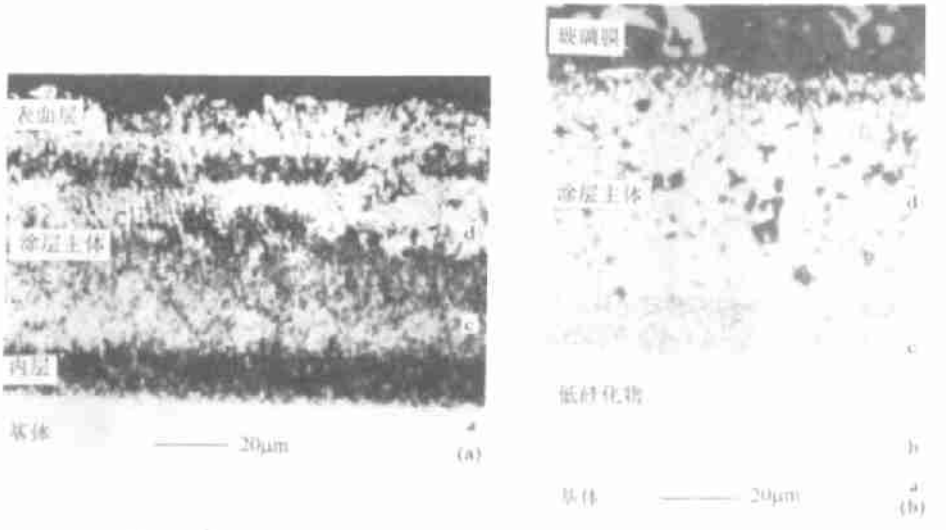


图 2 2# 原始涂层结构 (a) 和 1600°C 氧化 50 h 后涂层结构 (b)

Fig.2 Microstructure of the prior 2# coating (a) and 2# coating after oxidation at 1600°C (b)

表 2a 1# 原始涂层成份定量分析 (wt%)

No.	Si	Nb	Ti	Cr	Hf	Ge	W	Mo
f	34.60	24.25	4.87	5.38	2.56	1.26	8.37	18.59
e	36.47	47.96	4.36	3.82	1.97	4.08	1.80	未析出
d	30.73	50.17	2.32	6.84	4.87	5.07	未析出	未析出
c	29.26	55.61	1.21	3.21	4.53	6.18	未析出	未析出
b	17.96	67.93	0.84	1.75	7.18	4.32	未析出	未析出
a	14.61	74.02	0.67	0.40	6.35	3.95	未析出	未析出

表 2b 经 1600°C/17 h 氧化试验后的 1# 涂层成份定量分析 (wt%)

No.	Si	Nb	Ti	Cr	Hf	Ge	W	Mo
e	35.44	55.07	1.23	未析出	未析出	2.88	5.79	未析出
d	21.37	67.08	3.51	2.09	3.55	2.39	未析出	未析出
c	18.39	68.12	1.37	1.93	7.40	2.78	未析出	未析出
b	16.36	71.09	0.74	1.05	8.58	2.18	未析出	未析出
a	14.50	73.64	0.75	未析出	8.39	2.72	未析出	未析出

3.2 涂层断面成份分析

金相分析表明涂层是分层结构，如图 1 、2 中 a—f 所示. 1# 、 2# 原始涂层和经

1600°C 抗氧化后涂层断面各层成份如表 2、3 所示.

表 3a　2# 原始涂层成份定量分析 (wt%)

No.	Si	Nb	Ti	Cr	Hf	Al	Zr
e	48.56	32.32	3.54	5.04	2.02	3.16	5.36
d	41.24	46.76	2.42	3.37	4.04	未析出	2.17
c	36.18	49.98	2.87	5.66	4.68	未析出	0.63
b	25.47	64.36	1.98	2.32	5.87	未析出	未析出
a	17.86	74.15	0.68	0.75	6.56	未析出	未析出

表 3b　经 1600°C/50 h 氧化试验后的 2# 涂层成份定量分析 (wt%)

No.	Si	Nb	Ti	Cr	Hf	Al	Zr
d	31.67	60.43	2.89	0.68	4.32	未析出	未析出
c	21.30	60.61	3.27	5.98	8.84	未析出	未析出
b	19.78	70.75	1.04	1.88	6.57	未析出	未析出
a	16.78	74.19	0.67	0.53	7.83	未析出	未析出

3.3　涂层表面玻璃膜中主要元素分布

在氧化过程中，二种涂层表面均形成玻璃膜，观察氧化后的涂层表面，1# 涂层表面的玻璃膜为棕黑色，2# 涂层表面的玻璃膜呈棕黄色. 1# 涂层表面的玻璃膜中 Ge、Si 元素的分布如图 3 所示，2# 涂层表面的玻璃膜中 Zr、Si 元素的分布如图 4 所示.

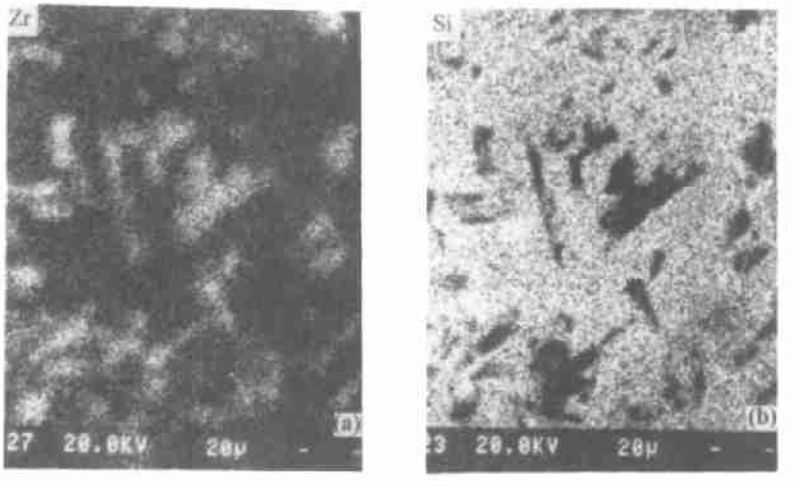


图 3　1# 涂层表面 Ge 和 Si 的分布

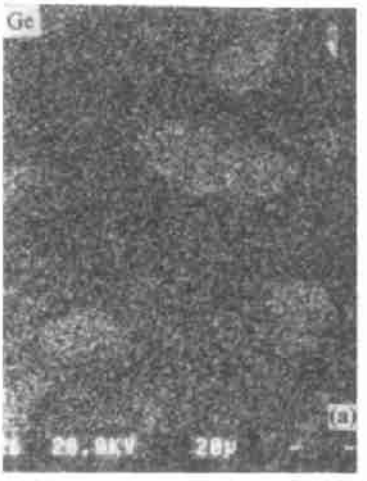
Fig.3　Elements distribution of the 1# coating surface

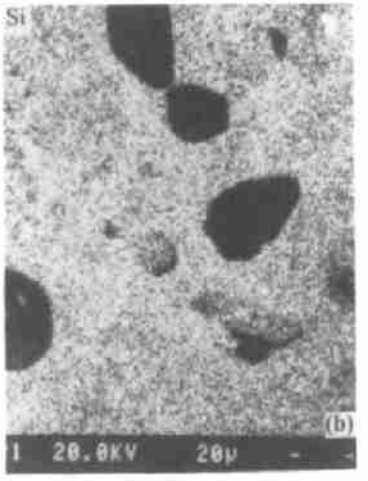
表 4　不同添加元素的 Ti-Cr-Si 涂层静态高温抗氧化寿命

No.	h
1#	17 h
2#	> 50 h

3.4　涂层性能测试

1# 和 2# 涂层 1600°C 静态高温大气抗氧化寿命如表 4. 1# 涂层在 17 h 后失效，2#





涂层 50 h 后仍未破坏.

4 分析与讨论

4.1 原始涂层结构

4.1.1 Ge 、 Mo 、 W 改性的 Ti-Cr-Si 涂层

由 Ge 、 Mo 、 W 改性的 1# 原始涂层 (图 1a), 表面层粗糙呈碎岛屿状, 涂层主体多孔疏松, 致密性差, 从涂层主体到涂层表面, 多孔疏松组织结构逐渐严重. 这与添加元素物理性质有关, W 、 Mo 熔点高, 在熔烧时不能熔化, 当料浆熔体与基体铌合金反应时, 熔体中未熔化的 W 、 Mo 被排挤到涂层表面, 冷却后以颗粒状态形成在表面层, 如图 5 所示. 表 2a 数据表明, 表面 f 区内 W(8.37%) 、 Mo(18.59%) 较多, 冷却过程中, 颗粒之间产生很大的应力集中, 造成颗粒之间界面断裂, 形成多孔疏松结构, 导致粗糙多孔的岛屿状表面.

4.1.2 Zr 、 Al 改性的 Ti-Cr-Si 涂层

加入 Zr 和 Al 后的 2# 涂层结构和形貌与 1# 涂层有显著不同. 图 2a 表明, 粗糙的岛屿状表面消失, 整个涂层由表面层、涂层主体以及很薄的内层组成, 涂层致密无孔隙和疏松, 各层紧密结合.

2# 涂层成份中的高熔点元素 Zr 含量少, 熔烧过程中, 在熔体中能量起伏的作用下很容易熔化, 因此涂层表面不形成粗糙岛屿状表面; 相反, 由于金属粉料熔化后充分熔合, 熔烧后涂层主体结构均匀致密, 无孔洞疏松, 表层平整.

4.2 氧化过程中涂层结构变化

改性 Ti-Cr-Si 涂层在氧化过程中, 其组织结构发生变化, 主要表现在以下三个方面.

(1) 涂层主体结构

添加 Zr 、 Al 的 2# 原始涂层中虽不存在孔洞结构，但涂层主体却在高温氧化过程中出现多孔的组织结构，如图 2b 所示，这种多孔结构与 Si 向涂层内外的扩散有关[1]，在氧化期间， Si 向涂层外表面扩散形成 SiO_2，向内扩散形成低硅化物， Si 穿过硅化物的扩散需要在硅的亚晶格中存在空位的反向流动，或沿晶界运动，通过运动中空位的聚合在涂层主体硅化物中形成大量孔洞． Ge 、 Mo 、 W 改性的 1# 涂层中 Si 的扩散也使涂层中多孔组织结构增加，但由于原始涂层的岛屿状表面结构，在氧化过程中，空气中的氧很容易通过孔隙进入涂层内部氧化涂层主体，使表层受到破坏，导致涂层减薄疏松，从图 1(b) 可以发现，表层破坏较严重．

(2) 低硅化物层

EDAX 和 RAX-10 的衍射分析表明，经过抗氧化试验后，涂层中界面处形成明显的低硅化物 M_5Si_3(M 表示 Ti 、 Cr 、 Nb 等元素)．图 1(b) 表明， 1# 涂层在 1600°C 静态高温氧化时，该低硅化物层增加不明显，而 2# 涂层经 1600°C 静态高温氧化后，界面处形成较厚的低硅化物，如图 2(b) 所示．

高温熔烧时， 2# 涂层经充分的化学反应后形成，存在大量二硅化物 MSi_2，在高温氧化条件下， MSi_2 分解：

$$5MSi_2 = M_5Si_3 + 7Si$$

化学反应释放出的 Si 用于表面 SiO_2 的生长以及向基体方向扩散，在涂层主体与基体之间生成较厚的低硅化物 (M_5Si_3) 层，其中包括紧靠基体的 Nb_5Si_3，但由于其抛物线生长速率 ($2.0 \times 10^{-11}\,cm^2/s$)[1] 小，该层很薄． 1# 涂层中岛屿状的组织结构表明熔烧过程中熔体化学反应不充分，与 2# 涂层相比，涂层主体中形成的二硅化物很少，在高温氧化时通过二硅化物扩散的 Si 较少，因此低硅化物厚度增加不明显．

(3) 涂层表面玻璃膜形成

从图 3a 看出，在氧化过程中 Ge 大量均匀地分布在 1# 涂层表面， 1# 涂层表面的玻璃膜中的 Si 在颗粒 (图 3b 的黑色区) 表面较少分布； 2# 涂层中的 Zr 在涂层表面产生富集 (图 4a 中白色区)，但富集区均匀分散在玻璃膜中，该涂层表面的玻璃膜中的 Si 在颗粒表面 (图 4b 的黑色区) 有较多的分布．

由于 Ge 是玻璃形成元素，因此 1# 涂层氧化时 Ge 与 Si 一起在表面形成 $GeO_2{\cdot}SiO_2$ 型玻璃态氧化物膜． 2# 涂层表面的玻璃膜中不仅分布着 Si 、Zr，电子探针成份分析表明，还含有 Al 、Hf 等元素，由于元素 Zr 在玻璃中与氧作用时的电场强度较大 (0.78 V/m) 且在玻璃熔体中离子 Hf^{4+}、Zr^{4+} 具有高键能、高配位数，易存在于 Si-O 四面体间隙中[2]，所以氧化过程中，一方面在表面形成结构为 $Zr{\cdot}SiO_2$ 、$Hf{\cdot}SiO_2$ 、$Al_2O_3{\cdot}SiO_2$ 的玻璃态氧化物．同时也形成结构为 $ZrO_2{\cdot}SiO_2$ 的玻璃态氧化物，而且从图 4a 中可以看到 Zr 的富集均匀分布在玻璃膜中，因此，其细小氧化物 ZrO_2 弥散分布在玻璃膜中．涂层表面 EDAX 和 RAX-10 型衍射仪的分析表明， Ge 等元素改性的涂层表面是含有大量 Ge 的 SiO_2 玻璃膜，而添加 Zr 、Al 的 2# 涂层表面的玻璃膜是 Al_2O_3 、 ZrO_2 和 SiO_2 的玻璃态氧化物，并含有 Hf 等元素．二种玻璃态氧化物层的高温物理化学性质不同，对涂层寿命产生不同影响．

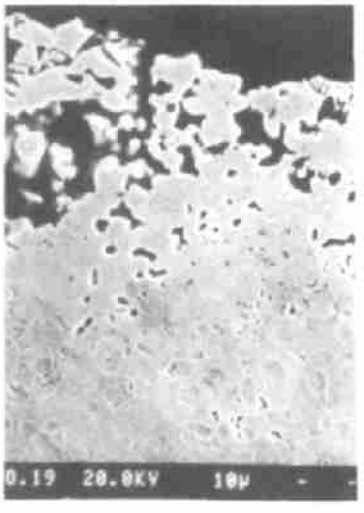


图 5 1# 烧结态涂层结构
Fig.5 Microstructure of a sintered coating

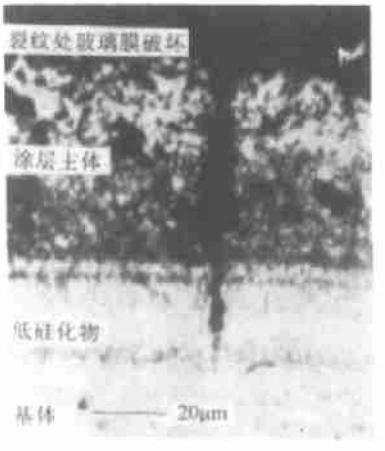


图 6 1# 涂层经 1600°C 氧化 17 h 后的裂纹形貌
Fig.6 Crack in 1# coating after 17 h oxidation in air at 1600°C

4.3 涂层高温抗氧化性

从表 4 发现，1# 涂层的大气高温抗氧化寿命较差，而 2# 涂层表现出优良的高温抗氧化性能，与玻璃态氧化物化学性质和涂层主体组织结构有关.

1# 涂层在氧化过程中，虽然在涂层表面形成大量 GeO_2·SiO_2 玻璃态氧化物膜，但 GeO_2 熔点低 (1115°C)、粘度值 (10^6Pa·s) 比 SiO_2(10^9Pa·s) 小，高温下易挥发，不仅使整体玻璃层的高温稳定性降低，同时它的高温粘度也剧烈下降，在表面张力作用下，最终导致裂纹处表面玻璃膜破坏，使裂纹暴露在空气中 (如图 6 所示)，降低了玻璃膜对涂层的保护作用. 涂层高温抗氧化性能与涂层主体中的 Si 含量密切相关 [3]，1# 涂层氧化初期表面形成大量 GeO_2·SiO_2 型玻璃态氧化物膜，造成涂层主体中 Si 消耗快，由表 2b 数据计算得到 1# 涂层主体中的平均 Si 含量为 21.2wt%. 所以当空气中的氧通过裂纹氧化涂层时，因 Si 的不足造成涂层的活性氧化 *，裂纹前部低硅化物 (主要是 M_5Si_3) 来不及生长，裂纹尖端就穿透它扩展到基体，从图 6 可以清楚看到这一情形. 此时，空气中的氧直接氧化基体和涂层，产生 Nb_2O_5 和 α-SiO_2，使涂层很快失效. 观察高温氧化试验中的试样，当表面出现泡状物时，停止试验，在试样破坏处发现白色的 Nb_2O_5 和白硅石 (α-SiO_2).

2# 涂层氧化过程中在表面形成多种玻璃态氧化物 Zr·SiO_2、Hf·SiO_2、ZrO_2·SiO_2、Al_2O_3·SiO_2，这些氧化物具有高热焓，并可以最大限度地保持与涂层主体膨胀系数的一致 [2]，可以降低玻璃膜与涂层之间界面应力，提高玻璃态氧化物膜耐热性，同时弥散分布在玻璃膜中的 ZrO_2、Al_2O_3 可以提高玻璃膜的高温粘度，防止扩散，这些优良的热性能使涂层表面的玻璃膜高温氧化时有效地封闭了裂纹和涂层表面 (如图 7a 所示)，氧化过程中使涂层主体中 Si 的消耗速度降低，根据表 3b 中硅含量的数据可以得到氧化 50 h 后的 2# 涂层主体中的平均 Si 含量为 22.38wt%，所以，与 1# 涂层相比，氧化过程中涂层主体保持了较高的硅含量，当涂层中裂纹被表面的玻璃膜封闭后，涂层中的 Si 沿裂纹

* 难熔金属及其合金的防护涂层. 上海：上海科学技术情报研究所，1974.17—18

界面快速扩散，在裂纹尖端发生 Si 的钝性氧化，并因 Si 的扩散在裂纹前端低硅化物快速生长，形成较厚的 M_5Si_3，如图 7b 所示．研究表明 **，低硅化物有较高的断裂韧性和良好的高温抗氧化性（指 M_5Si_3 非纯 Nb_5Si_3），根据材料断裂应力（σ_f）和裂纹尺寸（C）之间关系：

$$K_{IC} = \alpha \cdot C^{1/2}\sigma_f.$$

当裂纹尺寸一定时，K_{IC} 的提高可以增加材料断裂强度 σ_f，因此可阻止裂纹进一步向前扩展，使裂纹远离基体．在图 7b 中可以明显看到较厚的低硅化物层（M_5Si_3），裂纹终止在它的界面处，有效地改善了涂层的抗氧化能力．2# 涂层在大气高温氧化时，涂层内部形成的孔洞也有效地减少整体涂层的杨氏模量 [1]，提高断裂韧性因子，破坏裂纹尖端应力场，释放应力，减缓裂纹扩展速率，增加涂层寿命．

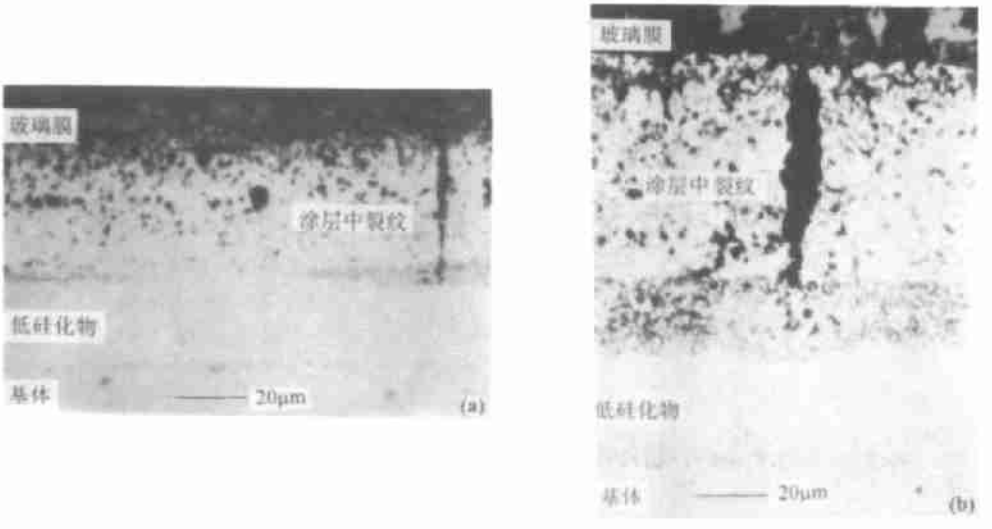


图 7　2# 涂层 1600°C 氧化时被玻璃封闭的裂纹 (a) 和裂纹前部组织结构 (b)

Fig.7　Crack covered by a silica glass layer (a) and Microstructure of the crack pront (b) in 2# coating at 1600°C

5　结　　论

(1) 1# 原始涂层中二硅化物不能充分形成，硅含量低，氧化含量过程中低硅化物较薄，高温抗氧化性能差．2# 原始涂层中二硅化物形成充分，含有较高的硅，氧化过程中形成较厚的低硅化物以及具有均匀孔洞的组织结构，显著提高了涂层高温寿命．

(2) 涂层表面的玻璃膜对涂层性能有重要的影响．$GeO_2{\cdot}SiO_2$ 型玻璃态氧化物膜降低涂层的高温使用寿命；而具有良好高温稳定性的 $Zr{\cdot}SiO_2$、$ZrO_2{\cdot}SiO_2$、$Al_2O_3{\cdot}SiO_2$ 玻璃态氧化物，可以有效地阻止氧的渗入，提高涂层寿命．

** 张存猷．YF-13 490 N C103 铌合金推力室防护涂层的研究．航空航天工业部航天科技报告，1991.20—24

参 考 文 献

[1] Andrew Mueller, Wang Ge, Robert A. Rapp, Oxidation behavior of tungsten and germanium-alloyed molybdenum disilicide coatings. *Mat. Sci. Eng.*, 1992, **A155**:199—207

[2] Dzyadykevich Yu V. Protective coatings on niobum, molybdenum, and tungsten for high-temperature oxidation resistance. *Poroshk. Metall.*, 1992, (4):37—42

[3] Zmij V I. Production of diffusion silicide coatings of a given composition. *Poroshk. Metall.*, 1995, (11/12):65—68

STUDY ON HEAT RESISTANCE OF MODIFIED Ti-Cr-Si SILICIDE COATINGS ON C-103 NIOBIUM ALLOYS

WANG Yu[1] CHEN Min[2] GAO Jiaping[1] HU Xingfang[1]

[1](*Shanghai Institute of Ceramics, The Chinese Academy of Sciences*, 200050)

[2](*Southeast University, Department of Applied Mathematics*)

Abstract

The modified Ti-Cr-Si silicide protective coatings on C-103 niobium alloys were prepared by slurry—firing method. The chemical composition, microstructure, and properties of the modified Ti-Cr-Si coatings were studied by means of optical microscope, energy dispersive X-ray diffractometer, RAX-10 diffractometer, EPMA-8705QH_2 etc. The experimental results showed that the oxidation-resistance of the modified Ti-Cr-Si coating at high temperature can be increased using appropriate additives and substratum pretreating method.

Key words Niobium alloys, Silicide coatings, High-temperature oxidation-resistance