

# 不同热暴露状态下 Nb/Mo 多层金属复合材料 微观特征分析

张绪虎<sup>1</sup> 何安荣<sup>2</sup> 汪翔<sup>1</sup> 胡欣华<sup>1</sup> 郎维宁<sup>1</sup>

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 首都航天机械公司,北京 100076)

**文 摘** 利用电弧沉积法研制出新型 Nb/Mo 多层金属复合高温结构材料,在复合材料表面制备相应的高温抗氧化涂层。在大气环境下对该材料进行了高温热暴露试验,并对不同热暴露状态的 Nb/Mo 多层金属复合材料进行了微观组织观察和分析。结果表明,在可靠的抗氧化涂层的保护下,Nb/Mo 多层金属复合材料在 1 600 °C 热暴露 15 h 后,其内部层间组织结构仍基本保持完整。

**关键词** 多层金属复合材料,高温,微观组织,热暴露

## Microstructure of Nb/Mo Multi-layered Metal Composite After Thermal Exposure

Zhang Xuhu<sup>1</sup> He Anrong<sup>2</sup> Wang Xiang<sup>1</sup> Hu Xinhua<sup>1</sup> Lang Weining<sup>1</sup>

(1 Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Military Representative Office of Capital Aerospace Machinery Company, Beijing 100076)

**Abstract** A new kind of multi-layered Nb/Mo composite manufactured by vacuum arc plasma is quite likely to be used as high temperature structure material. Corresponding oxidation resistance coatings were made on the surface of the composite. Nb/Mo composites were exposed in the air at various high temperatures. After thermal exposure, the microstructure has been observed and analyzed. Its internal structure can preserve integrated basically at 1600 °C for 15 h.

**Key words** Multi-layered metal composite, High temperature, Microstructure, Thermal exposure

### 1 引言

多层金属复合材料通过交替沉积两种或多种不同的材料制得,其结构具有独特性(周期性、方向性和尺寸效应)和可控制性(膜层成分与厚度)。因此可以选择不同性能的材料加以复合,通过不同的工艺手段制备具有特殊功能的多层复合材料<sup>[1~4]</sup>。对于多层金属复合材料,由于存在着复合强化、Hall-Petch 强化、Kocher 强化以及制备过程中可能出现的织构强化,可以获得明显优于单一合金性能的材料。

目前航天器轨道控制及姿态控制和卫星小推力

发动机的燃烧室及喷管延伸段材料主要以难熔金属合金为主<sup>[5]</sup>,如 SCb - 291 (Nb - 10Ta - 10W)、C103、Ta - 10W 合金等。由于燃烧室工作在 1 400 °C 左右,上述单一合金在该温度范围内强度将大幅下降,如 SCb - 291 在 1 500 °C 时  $\sigma_b$  下降到 50 MPa,使得燃烧室的耐压性降低,很难获得高的比冲。为了提高燃烧室材料的高温强度,提出使用多层金属复合结构代替单一合金的构想。航天材料及工艺研究所在专门的电弧沉积设备上获得了理想的 Nb/Mo 多层复合材料,同时针对燃烧室的服役环境,在 Nb/Mo 多层复合材料

收稿日期:2004 - 03 - 16

张绪虎,1966 年出生,高级工程师,主要从事金属基复合材料及工艺的研究工作

表面制备了相应的高温抗氧化涂层,并在大气环境下进行了高温热暴露试验。本文对不同状态的 Nb/Mo 多层复合材料进行了微观组织观察和分析。

## 2 试验

利用电弧沉积法在钢基体上交替沉积 Nb 层和 Mo 层,获得的 Nb/Mo 多层复合材料的厚度为 0.2 mm~0.5 mm,其中的 Nb 层和 Mo 层成分分别为 Nb-1Zr 和 Mo1。去除基体后得到 Nb/Mo 多层复合材料。在 Nb/Mo 多层复合材料试样上制备了相应的硅化物高温抗氧化涂层,并在大气环境下进行热暴露试验。试样状态见表 1。

表 1 Nb/Mo 多层金属复合材料样品

Tab. 1 Nb/Mo composite samples

试样编号	热暴露工艺参数	表面状态
1	常温	制造态
2	1 500 / 5 h	无涂层
3	1 500 / 15 h	有涂层
4	1 600 / 15 h	无涂层
5	1 600 / 15 h	有涂层
6	1 700 / 15 h	有涂层
7	1 800 / 15 h	有涂层

将各样品沿横截面切割出试样,经镶嵌、粗磨、细磨和抛光后,在 OLYMPUS - BH 型金相显微镜和 X-650 型扫描电子显微镜(SEM)上进行了微区组织形貌观察分析;同时利用能谱对试样界面进行线扫描分析;用透射电镜(TEM)对热暴露后 Nb/Mo 界面进行了观察。

## 3 结果与分析

### 3.1 组织形貌观察

#### 3.1.1 制造态 Nb/Mo 多层复合材料的组织形貌特征

在金相显微镜下可以清楚地看出各层 Nb 和 Mo 交替排列的形貌,如图 1 所示。

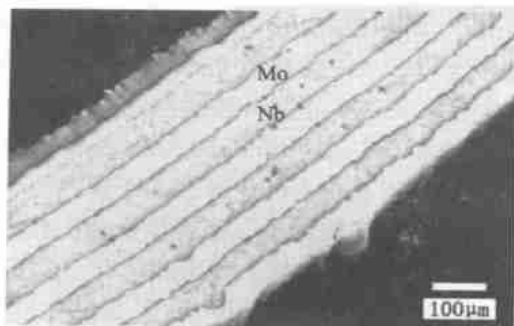


图 1 制造态样品的抛光表面金相形貌

Fig. 1 Metallograph of Nb/Mo composite as fabricated (polished)

各层厚度的均匀性尚可,没有观察到通孔、界面

缝隙等显著的缺陷。

对试样进行表面腐蚀后,可以观察到各层内晶粒的大小和分布情况,如图 2 所示,晶粒剖面多呈柱状(宽 3 μm~10 μm),且大多晶粒一直沿各层垂直方向长大,即层内垂直方向只有一个晶粒,这与各层厚度小(约 15 μm),且电弧沉积的速度慢(15 μm/h)等因素有关。最内层(下部)的晶粒较细小,这是由于该层最早沉积于钢基底上,冷却速度相对较快。

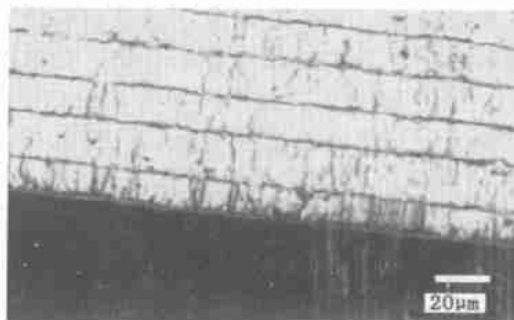


图 2 Nb/Mo 沉积层的晶粒形貌的金相照片

Fig. 2 Metallograph of Nb/Mo composite as fabricated (eroded)

#### 3.1.2 高温热暴露后 Nb/Mo 多层复合材料的组织形貌特征

图 3 为各种状态的 Nb/Mo 复合材料经过高温热暴露后的金相照片。

2<sup>#</sup> 试样在 1 500 热暴露 5 h 后,组织比较完整和清晰[图 3(a)]。3<sup>#</sup> 试样表面有涂层,在 1 500 热暴露 15 h 后试样外层有轻微破损,但内部 Nb/Mo 复合材料层间结构保持完好[图 3(b)],外层的轻微破损是由于涂层的失效造成的。4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup> 试样分别在 1 600 热暴露 15 h 后,有抗氧化涂层保护的 4<sup>#</sup> 试样,Nb/Mo 复合材料层间组织结构基本保持完整[图 3(c)],没有抗氧化涂层的 5<sup>#</sup> 试样只有中间的 6~7 层尚未破裂[图 3(d)]。1 700 时 Nb/Mo 复合材料层间界面已不太清晰[图 3(e)],1 800 时内部组织已有严重损伤[图 3(f)]。

试验表明,高温抗氧化涂层的性能直接影响 Nb/Mo 复合材料层间组织结构的完整性,涂层性能的优劣与制备工艺和质量控制密切相关。实验表明在可靠的抗氧化涂层的保护下,Nb/Mo 多层复合材料在 1 600 热暴露 15 h 后,其内部层间组织结构仍基本保持完整。

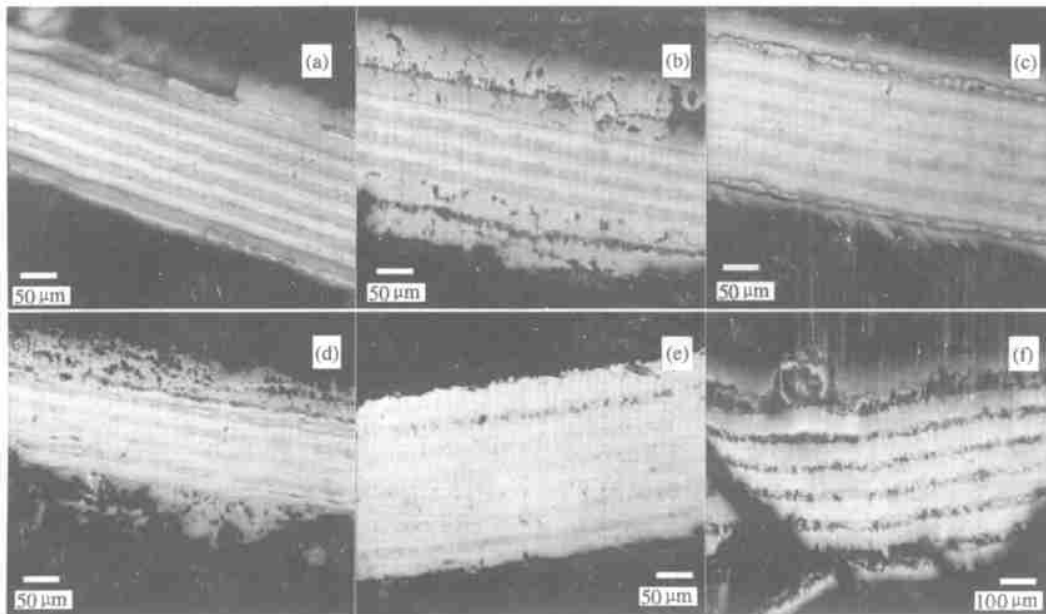


图3 经过高温热暴露后的试样金相照片

Fig. 3 Metallographs of Nb/ Mo composite after thermal exposure

(a) 2<sup>#</sup> 试样, 1 500 , 无涂层 5 h; (b) 3<sup>#</sup> 试样, 1 500 , 有涂层 15 h; (c) 4<sup>#</sup> 试样, 1 600 ; 有涂层 15 h;  
 (d) 5<sup>#</sup> 试样, 1 600 , 无涂层 15 h; (e) 6<sup>#</sup> 试样, 1 700 , 有涂层 15 h; (f) 7<sup>#</sup> 试样, 1 800 , 有涂层 15 h。

### 3.2 微区组织形貌的电子显微分析

#### 3.2.1 制造态组织的基本特征

Nb 层与 Mo 层交替排列良好, 因腐蚀程度不同, Mo 层与 Nb 层表面已不完全处于同一平面, 其中 Nb 层腐蚀较深, 处于较低的平面。经深腐蚀后, 各晶粒的多个晶面清晰可见, 晶粒沿垂直基底平面方向长大, 多呈长条状, 且 Mo 层晶粒更为明显。界

面结合良好, 没有明显的缺陷。Mo 层未见到明显缺陷, 但 Nb 层中存在少量的微小孔洞, 不过尚未形成通孔, 尺寸在微米级。图 4(a)、(b) 分别为制造态试样(1<sup>#</sup>) Nb、Mo 元素的能谱线扫描图像, 图 5 为 Nb、Mo 层界面附近的能谱图。结果表明, 制造态的 Nb 层和 Mo 层界面处没有发生可观察到的元素互扩散。

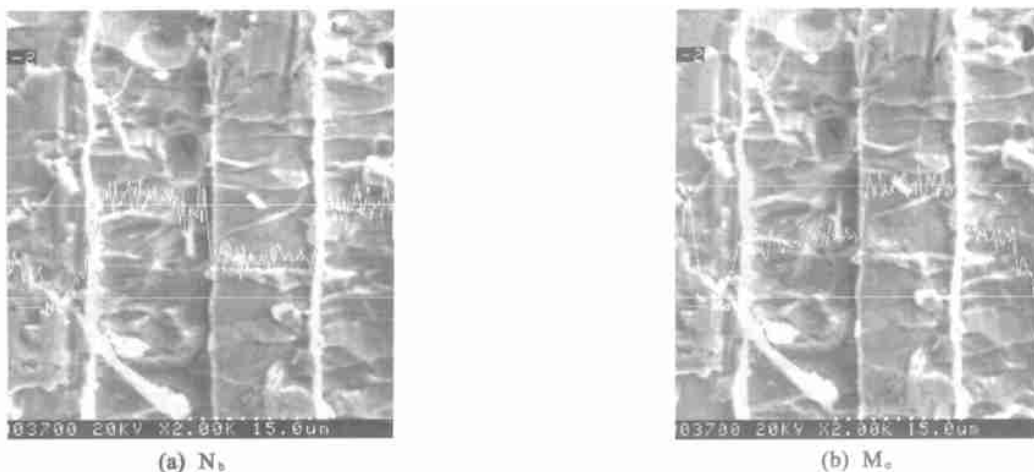


图4 1<sup>#</sup> 试样的 SEM 图像(Nb、Mo 元素的线扫描能谱)

Fig. 4 Microstructures of Nb/ Mo composite as fabricated ( by SEM and EDS)

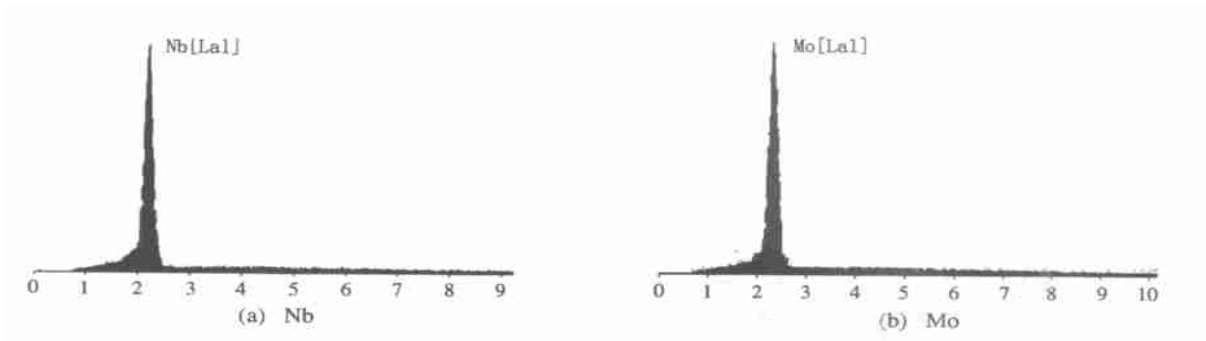


图5 Nb、Mo 层界面附近的能谱图

Fig.5 EDX patterns at Nb/Mo boundary

### 3.2.2 高温热暴露态微观形貌特征

SEM 观察发现,在可靠的抗氧化涂层的保护下,Nb/Mo 多层复合材料在低于 1 600 °C 下热暴露 15 h,其层间结构保持完好[图 6(a)]。在 1 700 °C ~ 1 800 °C 热暴露 15 h,Nb/Mo 复合层间结构发生了变

化,随着温度的升高,晶粒显著长大,长条形特征减少,Nb、Mo 两种元素通过相互扩散形成了固溶体,1 700 °C 时 Mo 层尺寸已开始明显变窄[图 6(b)],说明 1 700 °C 以上热暴露时 Nb/Mo 复合层间结构的均匀性已有明显破坏。



图6 经 15 h 热暴露后 Nb/Mo 复合材料(带涂层)的显微结构(SEM)

Fig.6 Microstructures of Nb/Mo composite (with coatings) after 15 h thermal exposure (SEM)

利用透射电镜对热暴露后的试样进行界面观察,如图 7 所示。



图7 经 15 h 热暴露后 Nb/Mo 界面形貌(TEM)

Fig.7 Boundary of Nb/Mo composite after 15 h thermal exposure (TEM)

(下转第 55 页)

相对较牢固时,断裂为非累积型,尽管基体较致密,但复合材料的强度较低。纤维与基体界面适度的结合有利于提高复合材料的强度。

(3) 在压力为 10 MPa 的热压条件下制备的 B/Al 复合材料强度达到 968 MPa,为 B 纤维理想强度的 77%。

#### 参考文献

- 1 张国定,赵昌正. 金属基复合材料. 上海交通大学出版社, 1996:1~2
- 2 曾凡文,张绪虎,关盛勇. B/Al 复合板材复合工艺的研究. 宇航材料工艺, 1999; 29(4): 25~28
- 3 Kreider K G, Leverant G R. Boron fiber metal matrix composites by plasma spraying. United Aircraft Corp. East Hartford Conn. Research Lab. Final Technical Report, Report No. E910368 - 9; AFML - TR - 66 - 219, 1966
- 4 张绪虎,关盛勇,曾凡文,冯丽莉,胡欣华,苏肇键. B/Al 单向铺层复合板的力学性能及断裂行为的研究. 宇航材料工艺, 1998; 28(3): 54~60
- 5 张绪虎,胡欣华,关盛勇等. B/Al 复合材料的制造、性能及应用. 宇航材料工艺, 2000; 30(1): 19~26
- 6 Astanin V V, Imaveva L A. Two stages of interfacial in B - Al composite. Journal of Materials Science, 1994; 29: 3 351~

3 357

- 7 Izdinsky K, Minar P, Ivan J. The effect of isothermal exposure and thermal cycling on the properties of Boron fiber/Aluminum alloy composites material. Key Engineering Materials, 1995; 104~107: 845~852
- 8 张大童,李元元,龙雁. 铝基复合材料的研究进展. 轻合金加工技术, 2000; 28(1): 5~10
- 9 赵熹华. 压力焊. 机械工业出版社, 1989:195~200
- 10 蔡杉,孙长义. 碳纤维拉伸强度分布特征与其内含缺陷的关系. 材料工程, 1999; 23(5): 34~38
- 11 Viala J C, Bouix J, Gonzalez G, Esnouf C. Chemical reactivity of aluminum with boron carbide. Journal of Materials Science, 1997; 32: 4 559~4 573
- 12 Waku Y, Nakugawa N, Ohsora Y, Takahashi T, Shimizu K, Yamamura T, Ohmori A. Production of flexible metal matrix composites reinforced with continuous Si - Ti - C - O fibers by atmospheric plasma spraying. Journal of Thermal Spray Technology, 1992; 1(2): 179~186
- 13 牛济泰,刘黎明,武高辉等. 亚微米级  $Al_2O_3/p/6061Al$  复合材料的扩散焊接. 中国有色金属学报, 1999; 9(3): 477~481

(编辑 李洪泉)

(上接第 46 页)

结果表明: Nb/Mo 界面上并没有出现第二相或反应物。由 Nb - Mo 二元相图可知,二者是完全固溶的,不会反应形成化合物,因此界面处没有第二相是正常的,也说明电弧沉积工艺过程中杂质元素的影响很小。晶粒较制备态粗大、晶界少、晶粒内可见到位错线。

#### 4 结论

(1) 采用电弧沉积工艺制备的 Nb/Mo 多层复合材料内部组织致密,界面结合良好,没有明显的缺陷。

(2) 制造态 Nb/Mo 各层内的晶粒细小,晶粒沿沉积方向生长,形状呈长条状。在可靠的抗氧化涂层的保护下, Nb/Mo 多层复合材料在低于 1 600 °C 下热暴露 15 h 后,其层间结构保持完好。在 1 700 °C

1 800 °C 热暴露 15 h 后,晶粒显著长大,长条形特征减少, Nb/Mo 复合层间结构均匀性已有明显破坏。

#### 参考文献

- 1 卡恩 R W 主编,雷廷权等译. 金属与合金工艺. 科学出版社, 1999:322~359
- 2 Mclelland A R A et al. Thixoforming of a novel layered metal matrix composite. Mater. Sci. & Tech., 1999; 15: 939~945
- 3 肯尼思 G,克雷德主编,温仲元等译. 金属基复合材料. 国防工业出版社, 1982:17~18
- 4 李成明,张勇,李桂英等. 过滤电弧沉积的 TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层膜. 中国有色金属学报, 2003; 13(1): 167~171
- 5 赵兴乙. 小规格 Nb - 1Zr 管制取工艺的研究. 见: 难熔金属文集, 第五届难熔金属学术交流会, 1986:133~136

(编辑 李洪泉)