

# 姿/轨控液体火箭发动机推力室高温抗氧化涂层

徐方涛 张绪虎 贾中华

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

**文 摘** 概述了国内外姿/轨控液体火箭发动机高温抗氧化涂层的研究和应用进展,研制过程涉及多种材料体系,但仅有几类广泛应用于型号,包括 Nb 基材表面硅化物材料体系、Pt-Rh 合金、Re 基材表面 Ir 涂层。随着对发动机性能要求的提高,Re/Ir 材料体系成为目前主要的研究方向。

**关键词** 姿/轨控发动机,推力室,高温抗氧化,涂层

## High Temperature Oxidation Resistance Coatings on Attitude or Orbit Control Engine Thruster Chamber

Xu Fangtao Zhang Xuhu Jia Zhonghua

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

**Abstract** The development and trend of high temperature oxidation resistance coatings on orbit or attitude control rocket engine are reviewed. Silicide coatings on Nb alloy have been widely used from 1960s. Pt/Rh alloy and Ir coating on Re are also applied on thruster chamber and Re/Ir exhibit good performance above 2000°C, which is considered the best potential material.

**Key words** Attitude or orbit control engine, Thruster chamber, High temperature oxidation resistance, Coating

### 0 引言

姿态及轨道控制发动机(姿/轨控发动机)是现代空间飞行器及战略战术武器的重要组成部分,目前应用最为广泛的为双组元液体火箭发动机,燃料为 $N_2O_4/MMH$ 或 $NTO/N_2H_4$ ,具有比冲高、寿命长、脉冲重复性能好等优点<sup>[1]</sup>。该类发动机推力室段壁面温度通常高于1000°C,一般高温结构材料难以满足高温力学性能和高温抗氧化性能的双重需求。在具有优良高温机械性能的材料表面涂覆高温抗氧化涂层是满足发动机推力室部件需求的有效方法<sup>[2-3]</sup>。目前可供选择的材料主要为高温难熔金属(Nb、Ta、W、Mo、Re及Pt等)和C/C复合材料,涂层材料主要包括铝化物、硅化物、合金涂层、贵金属(Pt、Rh、Ir)及复合材料等<sup>[4]</sup>。

随着发动机性能的不不断提高,推力室材料及高温抗氧化涂层材料向着更高耐温的方向不断发展。这有助于提高发动机比冲,减少推进剂的消耗量,对于延长卫星寿命、增大有效载荷、减轻武器结构质量及增大射程具有重要的意义。

### 1 难熔金属的高温抗氧化涂层

高温抗氧化涂层要实现稳定防护作用应具有以下性能:能够形成阻挡氧向基体扩散的阻挡层;具有良好的组织稳定性;良好的界面结合性能;不易形成缺陷或具有自愈合能力。

自20世纪中期至今,研究和使用的耐高温抗氧化涂层主要有五类:(1)形成致密氧化物层的金属间化合物(如铝化物);(2)形成玻璃质氧化物层的金属间化合物(如硅化物);(3)形成致密氧化物的合金涂层(如钴基或镍基合金);(4)不与周围介质反应或反应极慢形成挥发性氧化物的贵金属与合金(如Pt或Ir);(5)本身起机械(物理的)阻挡层作用的稳定氧化物(如W表面的 $ThO_2$ )。

#### 1.1 Nb合金表面的高温抗氧化涂层

Nb属 $V_B$ 族难熔金属,熔点2415°C,密度8.57g/cm<sup>3</sup>,高温强度优越,但抗氧化性能较差,在600°C就发生“pest”灾难性氧化<sup>[5]</sup>,因此Nb在高温应用时需要抗氧化涂层进行防护。目前,Nb合金是应用最为广泛的姿/轨控发动机推力室材料。

收稿日期:2011-11-21

作者简介:徐方涛,1981年出生,博士,主要从事特种涂层方面的研究。E-mail: xu.fangtao@163.com

Nb 基合金高温抗氧化涂层主要包括耐热合金涂层、贵金属涂层、陶瓷涂层、铝化物涂层及硅化物涂层。由于耐热合金涂层(主要为铁、镍、钴类的金属和合金)与基体结合强度低,陶瓷涂层多孔、抗变形能力差,贵金属涂层成本高等问题,限制了上述三类涂层在 Nb 合金上的应用。

铝化物涂层主要为通用电器公司的 LB-2 涂层<sup>[6]</sup>。此涂层采用料浆法,组成为 Al-Cr-Si, 50 ~ 75  $\mu\text{m}$  的涂层防护寿命 1 204 $^{\circ}\text{C}$  下可达 24 h。Vac Hgd 公司发展与 LB-2 工艺相似的 Lunite-2 涂层<sup>[7]</sup>, Sylvania 电气产品公司发展以银改进的铝化物涂层(Al-Si-Ag), 在 1 371 $^{\circ}\text{C}$  时静态抗氧化寿命可达 100 h 以上。

硅化物经证明是适用于防护 Nb 合金的热稳定性能最好的扩散合金涂层,目前广泛应用于姿轨控发动机产品。Sylvania 公司的 R512A(Si-20Cr-5Ti)硅化物涂层<sup>[8]</sup>,采用料浆烧结法,80 ~ 150  $\mu\text{m}$  的涂层防护寿命 1 371 $^{\circ}\text{C}$  下 100 h, 1 649 $^{\circ}\text{C}$  下 1 ~ 4 h。此涂层应用在 Marquardt 公司的 R-4D(490 N, 图 1)、R-1E(110 N)和 R-6C(22 N)发动机上,成功应用于“阿波罗”登月计划登月舱和服务舱上的姿态控制。R512E(Si-Cr-Fe)涂层在 1 316 $^{\circ}\text{C}$  下寿命 100 h 以上<sup>[9]</sup>,应用在 Royal 公司的“LEROSS20”(20 N)、“LEROSS1(500 N)发动机上,还应用于贝尔公司研制的 Scb-291Nb 合金推力室(图 2),民兵 III MK12 分导式多弹头发动机。



图 1 R-4D 490 N 发动机  
Fig. 1 R-4D 490 N engine

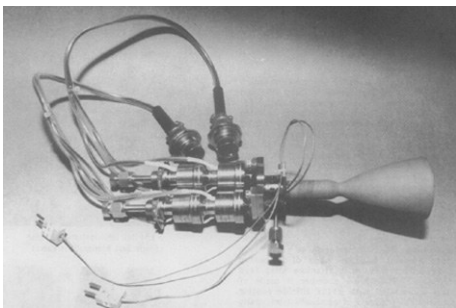


图 2 Scb-291 姿控发动机推力室

Fig. 2 Scb-291 attitude control engine thruster chamber

除了美国研制的 Si-Cr-Ti 和 Si-Cr-Fe 涂层外,俄罗斯则主要研制了应用于 NbW 合金的  $\text{MoSi}_2$  涂

层,在 1 800 $^{\circ}\text{C}$  下寿命可达 10 ~ 20 h,该推力室目前广泛应用于产品。

## 1.2 Mo 合金表面的高温抗氧化涂层

Mo 熔点 2 620 $^{\circ}\text{C}$ , 密度 10.2  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 热导率高,线胀系数低,具有良好的高温力学性能和抗热疲劳性能。Mo 基合金高温防护涂层主要有金属防护层(Cr、Ni 等)、铝化物和硅化物涂层,其中后两者有较好的防护性能。

铝化物防护涂层在高于 1 500 $^{\circ}\text{C}$  后防护寿命很短(小于 1 h),但在较低温度下具有优异的“自愈”能力。主要有 Climax 公司研制的 Al-Cr-Si 涂层、NRC 公司的 Al-Si 涂层、Sylcor 公司的 Sn-Al 涂层等。

$\text{MoSi}_2$  基的硅化物涂层,是 Mo 合金表面高温抗氧化涂层的主要研制方向<sup>[10]</sup>,但是由于焊接等问题的存在,未见产品应用的相关报道。主要情况如表 1 所示。

表 1 Mo 合金表面硅化物涂层研制情况

Tab. 1 Silicide coatings on Mo alloy

涂层	牌号	制备工艺	研制单位
$\text{MoSi}_2$	Disil	流化床法	Boeing
$\text{MoSi}_2 + \text{Nb}$	PFR-6	包渗法	Pfaudler
$\text{MoSi}_2 + \text{Ni}$	L-7	料浆包渗法	McDonnell-Douglas
$\text{MoSi}_2 - \text{Cr}$	W-2	包渗法	Chromalloy
	Durak-MG	包渗法	Chromizing
$\text{MoSi}_2 - \text{Cr}, \text{B}$	Durak-B	包渗法	Chromizing
	W-3	包渗法	Chromalloy
$\text{MoSi}_2 - \text{Cr}, \text{Al}, \text{B}$	Vought II, IX	料浆包渗法	Chance Vought

Mo 的硅化物涂层寿命决定于涂层与基材的互扩散,一般是和涂层厚度成正比(抛物线函数),与温度成反比(指数函数)。例如 W-3 涂层,厚度为 85  $\mu\text{m}$  的涂层寿命在 1 490 $^{\circ}\text{C}$  时为 268 h, 30  $\mu\text{m}$  涂层在 1 650 $^{\circ}\text{C}$  下寿命约为 4 h。

## 1.3 Ta 合金表面的高温抗氧化涂层

Ta 属 VB 族难熔金属,熔点 2 996 $^{\circ}\text{C}$ , 密度 16.6  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 韧性好,不存在脆性转变温度,高温下易氧化。加入 W、Zr、Hf、Mo 等合金元素可明显使 Ta 强化,目前应用较为广泛的主要是 Ta-W 合金,其涂层研制主要有以下几种。

Royal 公司在 Ta-10W 表面采用熔合料浆法制备了 Al-Sn 涂层<sup>[11]</sup>, 75  $\mu\text{m}$  的涂层防护寿命 1 500 $^{\circ}\text{C}$  下 37 h,成功地应用在阿金纳火箭二次推进系统的 7.3 和 90.7 kg 两种推力室,累计工作 6 250 和 2 000 s。

Sylvania 公司研制了定名为 R515 的防护涂层<sup>[12]</sup>,为 Ha-Ta 合金涂层,抗氧化性能最高可达 2 000 $^{\circ}\text{C}$  寿命  
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 1 期

命 1 h。在 R515 基础上又发展了复合防护涂层:底层为  $\text{HfB}_2\text{-MoSi}_2$  多孔性化合物层,再以  $\text{Hf-Ta}$  料浆涂覆烧制以堵塞填充空隙。

俄国复合材料科研生产联合体在 80 年代末研制了  $\text{Mo-Pd}$  涂层,采用料浆喷涂-高温熔烧-包渗硅化的制备工艺,抗氧化性能  $1\ 700^\circ\text{C}$  达 40 h。90 年代初研制了  $\text{MoSi}_2 + \text{HaSi}_2$  防护涂层,采用料浆喷涂-高温熔烧-包渗硅化的制备工艺,抗氧化性能  $1\ 800^\circ\text{C}$  达 100 h。

#### 1.4 W 合金表面的高温抗氧化涂层

W 的熔点  $3\ 410^\circ\text{C}$ ,密度  $19.32\ \text{g}/\text{cm}^3$ ,塑-脆转变温度高。W 或 W 合金当温度超过  $1\ 649^\circ\text{C}$  时具有最高的强度和密度比,在此以上的高温下使用才有意义。

W 合金的涂层研制相对于其他难熔金属要少,最有希望的是 IIT 研究所提出的等离子喷涂制备的  $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  以及  $\text{SnZrO}_3$  构成的金属氧化物系统。

#### 1.5 贵金属表面高温抗氧化涂层

目前贵金属研制的姿轨控发动机推力室主要有欧洲的  $\text{Pt/Rh}$  合金推力室<sup>[13]</sup> 以及美国研制的目前使用温度最高和最具发展潜力的  $\text{Re/Ir}$  推力室<sup>[14]</sup>。

德国 MBB 公司于 80 年代研制成功  $\text{Pt/Rh}$  合金的推力室(图 3),取代了 60 年代末研制成功的采用再生冷却的高温不锈钢合金推力室,发动机性能显著提高,应用于 CLUSTER 科学计划卫星、ARTEMIS 实验通信卫星以及 SB3000 卫星平台推进系统的姿轨控发动机。

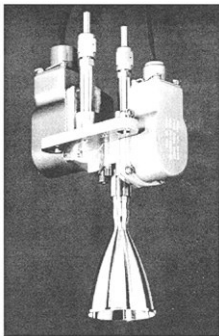


图 3 10 N PtRh 推力室发动机

Fig. 3 10 N Pt/Rh thruster chamber engine

美国在 80 年代中期研制了  $\text{Re}$  为基材,  $\text{Ir}$  为涂层的推力室。 $\text{Re/Ir}$  推力室使用温度高,并取消了液膜冷却,比冲大大提高,羽流污染也降到最低。Kaiser Marquardt 公司研制的 R-4D-14 远地点发动机(图 4)采用 Ultramet 公司的 CVD 技术制造  $\text{Re/Ir}$  燃烧室,承受的工作温度最高为  $2\ 200^\circ\text{C}$ ,比冲 322 s,1999、2000 年先后 2 次成功应用于休斯公司制造的空间飞行器 601HP 卫星推进系统。

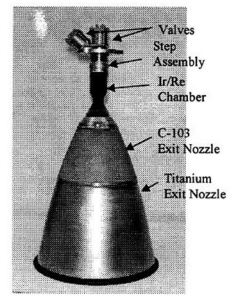


图 4  $\text{Re/Ir}$  燃烧室发动机

Fig. 4  $\text{Re/Ir}$  chamber engine

目前美国 Ultramet 公司、刘易斯研究中心、航空航天公司、马夸特公司、TRW 公司均致力于  $\text{Re/Ir}$  发动机燃烧室的研究与应用,且已进行各种大小推力发动机的试验,累计点火时间达数百小时。

#### 1.6 轻质耐高温复合材料抗氧化涂层

轻质耐高温复合材料( $\text{C/SiC}$ 、 $\text{SiC/SiC}$  以及  $\text{C/C}$ )具有优异的高温性能,在航天、航空和军事等高科技领域具有广泛的应用前景<sup>[15]</sup>。但该复合材料在超过  $370^\circ\text{C}$  的氧化气氛中就会被氧化,氧化速率在  $500^\circ\text{C}$  以上会迅速增加,解决这一问题的有效途径就是在其表面制备高温抗氧化涂层。

美国道康宁公司研制的  $\text{C/SiC}$  复合材料,已在姿控轨控发动机推力室上得到应用。通过综合  $\text{Re/Ir}$  和  $\text{C/C}$  的最佳性能指标,Ultramet 研究了采用薄壁的塑性  $\text{Re/Ir}$  为内衬和以  $\text{C/C}$  为支承结构外壁的复合材料燃烧室,并采用  $\text{NTO/MMH}$  推进剂进行了热点火试验。

法国 SEP 研制的  $\text{C/C}$ 、 $\text{C/SiC}$  和  $\text{SiC/SiC}$  复合材料,已在 5、25、200、6 000 N 等多种推力室上进行了成功的点火试验(图 5),在小型卫星和航天飞行器上得到应用。日本从 20 世纪 80 年代开始姿控轨控发动机推力室技术研究,推力室复合材料采用  $\text{C/C}$  复合材料和  $\text{C/SiC}$  复合材料,也在姿控轨控发动机推力室上得到应用。

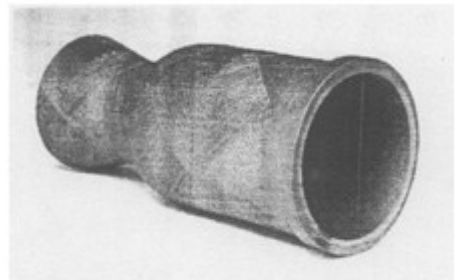


图 5 6 kN  $\text{C/SiC}$  燃烧室

Fig. 5 6 kN  $\text{C/SiC}$  chamber

## 2 国内高温抗氧化涂层研究现状

国内从事姿/轨控液体火箭发动机推力室高温抗氧化涂层的研究单位主要有航天材料及工艺研究所、

上海硅酸盐研究所、国防科技大学、昆明贵金属研究所等。

航天材料及工艺研究所为国内姿轨控发动机推力室的主要研制和生产单位,目前已形成较为完善的研制生产体系。

(1)一代 NbHf 合金/“815”涂层体系,长时(25 000 s)使用温度为 1 200 ~ 1 300℃,成功应用于卫星用远地点发动机推力室,神舟飞船推进舱姿控、变轨、制动发动机推力室,XX-5B 分导发动机推力室等,如图 6 所示。

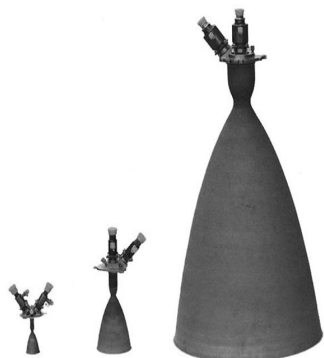


图 6 一代发动机推力室产品实物

Fig. 6 1<sup>st</sup> generation products

(2)二代 NbW 合金/“056”涂层体系,长时(25 000 s)使用温度为 1 400 ~ 1 500℃,应用于卫星用 490 N 远地点发动机,如图 7(a)所示。同为二代的 NbW 合金/硅化 Mo 涂层体系,可将使用温度提高至 1 600℃,已完成短喷管试验件制备,如图 7(b)所示。



(a) NbW 合金涂覆“056”涂层



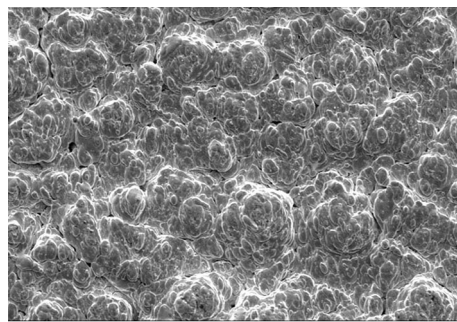
(b) NbW 合金涂覆 MoSi<sub>2</sub>涂层

图 7 二代发动机推力室产品实物

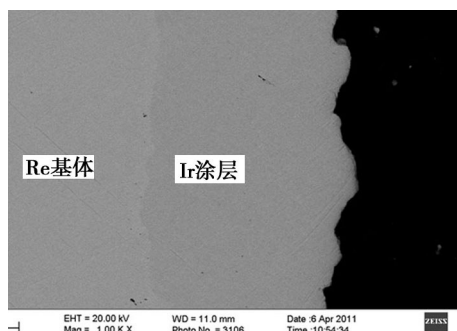
Fig. 7 2<sup>nd</sup> generation products

三代 Re/Ir 涂层体系为目前重点攻关方向,现已

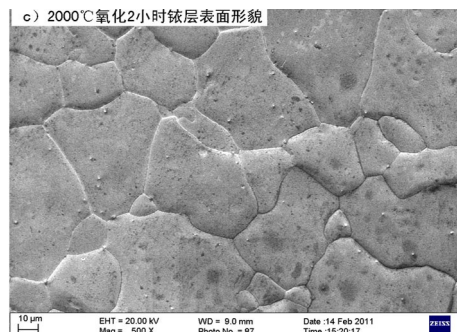
突破致密 Ir 涂层制备技术,见图 8(a)、(b),2 000℃ 高温下晶粒增大但结构致密,寿命可达数小时,如图 8(c)所示,目前成功在 490 N 发动机燃烧室内外表面制备 Ir 涂层如图 8(d)所示。



(a) Ir 涂层表面形貌



(b) Ir 涂层截面形貌



(c) 氧化后 Ir 涂层表面形貌



(d) Re/Ir 短喷管

图 8 三代 Re/Ir 材料

Fig. 8 3<sup>rd</sup> generation Re/Ir material

此外,综合国内研制生产情况,Nb 合金涂覆硅化物涂层是姿/轨控双组元液体发动机推力室的主要应用体系,同时为提高发动机性能,各单位正积极进行新涂层的攻关研制,主要有 MoSi<sub>2</sub> 涂层、Re/Ir 涂层、



复合材料表面 Ir 涂层、Ta-10W 防护涂层以及 Pt-Rh 涂层等研制方向,虽取得了一定成果,但仍面临涂层结合力低、致密性差、不耐冲刷、焊接等问题,离型号应用尚有一段距离。

### 3 结语

(1)国外双组元液体姿控轨控发动机推力室材料研制呈现多样化,涉及各种难熔金属及复合材料,同时涂层研制也进行了大量的工作。针对不同的基体及使用温度,主要涂层体系包括 Nb 合金表面涂覆硅化物涂层(如 R512A、R512E 以及 MoSi<sub>2</sub> 涂层等)、Pt-Rh 合金以及 Re-Ir 涂层体系。

(2)推力室材料研制的方向为提高燃烧室温度,进而提高比冲。按温度大体可分为三个范围:第一,Nb 合金涂覆硅化物涂层推力室,使用温度 1 200 ~ 1 500℃;第二,Pt-Rh 合金推力室,使用温度 1 600 ~ 1 700℃;第三,Re-Ir 推力室,使用温度 1 800 ~ 2 200℃。其中 Re-Ir 推力室以其许用温度高、无液膜冷气、降低羽流污染等优点成为目前主要的研究方向。

(3)国内目前在用的双组元液体姿控轨控发动机推力室仍主要采用高性能 Nb 合金涂覆硅化物涂层,与国外发展水平相比,存在研制滞后、研究基础薄弱以及关键技术攻克难等问题,为达到国内高性能姿控发动机的研制目标,尚需大量的研究工作。

### 参考文献

[1] 萨顿 G P, 比布拉兹 O, 洪鑫, 等译. 火箭发动机基础 [M]. 北京:科学出版社,2003 :143  
[2] 刘昌国, 张中光, 等. 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  
[3] 美国国家材料咨询委员会所属涂层委员会. 高温抗氧化涂层[M]. 北京:科学出版社,1980:16  
[4] Wood R S. Experiences with high temperature materials

for small thrusters [R]. AIAA93-1962 ,1993

[5] Ong J N, Fassell W M. Kinetics of oxidation of columbium and other refractory metals[J]. Corrosion,1962(18): 3821-3829

[6] Dotson L E. LB-2 processing of mcdonnell F-48 fin-rudder components[R]. 1962,DMIC Report 167

[7] Wurst, Cherry. The evaluation of materials systems for high temperature aerospace application [R]. AFML-TR-67-165,1967

[8] Fitzgerald B G, Gezer N M. The reuse of fused slurry silicide coated Nb[R]. AIAA70-279,1970

[9] Friffiths V. A metallographic evaluation of some coated columbium alloys[R]. NASA-CR-127 917,1972

[10] Conrardy W P, Blumenthal H. Development of powder and gas cementation process for coating molybdenum alloys for high temperature protection[R]. AD603021,1964

[11] Moreton R. The Protection of tantalum form oxidation at high temperature with aluminium-50% Ti coatings[ R]. AD-634909,1980

[12] Lawthers D D. Development of coatings for protection of high strength tantalum alloys in severs high temperature environments[R]. AD-830322,1985

[13] Gotzig U, Schulte G, Sowa A. New generation 10N bipropellant MMH/NTO Thruster with double seat valve [R]. AIAA 99-2594,1999

[14] Carl Stechman, Peter Woll. A high performance liquid rocket engine for satellite main propulsion [R]. AIAA 2000-3161,2000

[15] FearnJ D G, Fiddick M J, Gould R D. Space propulsion research and development in the UK[R]. AIAA 91-1938, 1991

(编辑 任涛)

(上接第 24 页)

[37] 孙东立, 孙涛, 王清, 等. Ti<sub>2</sub>AlN/TiAl 复合材料的高温氧化行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40:1050-1054  
[38] 岳云龙, 尹海燕, 屈雅, 等. Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl 复合材料的高温氧化性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36: 853-856  
[39] 岳云龙, 赵娜, 蒋小飞, 等. Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl 复合材料经快速热处理后的抗氧化性[J]. 材料热处理学报, 2009, 30:6-9  
[40] 岳云龙, 尹海燕, 吴海涛, 等. Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl 复合材

料的抗热震性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36: 1149-1152

[41] Sun T, Wang Q, Sun D L, et al. Study on dry sliding friction and wear properties of Ti<sub>2</sub>AlN/TiAl composite[J]. Wear, 2010, 268:693-699

[42] 艾桃桃. TiAl 基合金的初化途径及基础研究[J]. 稀有金属, 2009, 33:913-920

[43] 黄旭, 李臻熙, 黄浩. 高推重比航空发动机用新型高温钛合金研究进展[J]. 中国材料进展, 2011, 30:21-27

(编辑 任涛)