

MoSi₂ 涂层高温抗氧化性能和微观组织

陈道勇 贾中华

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 采用真空阴极电弧沉积工艺在铌钨合金喷管内、外表面和铌钨合金试样表面沉积了 Mo 层,采用真空包渗工艺使 Mo 层硅化生成 MoSi₂ 涂层。利用扫描电子显微镜、能谱、XRD、金相显微镜对 Mo 层和 MoSi₂ 涂层表面和断面微观形貌、结构进行了分析。分析表明:MoSi₂ 涂层的相结构由外向内大致可分为外层(MoSi₂)、中间层(NbSi₂)和过渡层(Nb₅Si₃)。高温抗氧化试验结果表明:MoSi₂ 涂层在大气环境下 1 800℃ 的静态抗氧化性能达到了 30 h,室温至 1 700℃ 循环热震 1 376 次。考核热试车情况:发动机在温度 1 450℃ 累计工作了 415 s,在 1 610℃ 工作了 100 s,涂层状况完好。

关键词 铌钨合金,喷管,Mo 层,包渗,MoSi₂ 涂层,高温抗氧化,发动机

Microstructure and High-Temperature Oxidation Resistance of Molybdenum Disilicide Coating

Chen Daoyong Jia Zhonghua

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

Abstract The molybdenum Coatings on the surface of niobium-tungsten alloy nozzle and sample was deposited by the vacuum arc plasma deposition method. And the MoSi₂ coating was fabricated by the silicon pack cementation. Investigation was made into the morphology, structure and element changing of the surface and cross-section of the molybdenum disilicide coating by XRD, SEM, EDS. The oxidation resistance in statics are at 1 800℃ and thermal shock from room temperature to 1 700℃ are tested. The results show that the oxidation resistance of at 1 800℃ reach 30 hours, the thermal shock is 1 376 cycles. After engine operates 415 s at 1 450℃, and 100 s at 1 610℃, the coating is not broken.

Key words Niobium-tungsten alloy, Nozzle, Molybdenum coatings, Pack cementation, Molybdenum disilicide coating, High-temperature oxidation resistance, Engine

0 引言

双组元液体推进剂轨/姿控发动机比冲是衡量发动机性能的重要指标。提高发动机的比冲,可以减轻运载工具结构质量、增大射程,延长卫星寿命、增大有效载荷。除结构设计优化外,提高发动机比冲的主要途径是选用能够承受更高工作温度和更强气流冲刷的推力室基体材料和相应的高温抗氧化涂层。

目前,铌钨合金抗氧化涂层采用料浆烧结工艺制备的 Si-Cr-Ti 涂层,工作温度为 1 200 ~ 1 350℃。铌喷管抗氧化涂层采用化学气相沉积工艺制备的铌涂层,但成本过高、涂层结合力低,需要进一步改进。为了提高双组元液体推进剂轨/姿控发动机铌钨合金推力室身部抗氧化涂层的工作温度,提高发动机的比冲,我们在铌钨合金喷管上研究和制备了 MoSi₂ 涂层。

MoSi₂ 具有优良的高温抗氧化性能,作为发热元件

已得到广泛应用,能工作到 1 600℃ 以上,是极有潜力的涂层体系^[1]。而且铌及其合金与 MoSi₂ 具有相近的线胀系数,还有可能形成 NbSi₂-MoSi₂ 固溶体,这些因素保证了涂层与基材的良好结合性能^[2]。Si-Cr-Ti 涂层的主体成分为 NbSi₂,在高温下氧化后生成的是 Nb₂O₅ 和 SiO₂ 保护膜,由于铌氧化生成 Nb₂O₅ 后体积增大,氧化膜层中就会产生很大的内应力,膜越厚,它的内应力就越大,当内应力超过了膜本身的强度时,膜层就会出现裂纹,进而发生碎裂脱落^[3],直至涂层失效。而 MoSi₂ 涂层在高温下氧化生成挥发性的 MoO₃ 和具有自愈能力的 SiO₂ 保护膜,阻止氧向基材方向的扩散,因此 MoSi₂ 涂层具有更优异的性能。

MoSi₂ 抗氧化涂层可使双组元液体推进剂轨/姿控发动机铌钨合金推力室身部的工作温度达到 1 550℃,比现有的铌钨合金推力室身部的工作温度提高 200℃,

收稿日期:2011-11-21

作者简介:陈道勇,1977 年出生,硕士,主要从事难熔合金高温抗氧化涂层等方面的研究工作。E-mail:cdy1977614@sina.com

从而可以有效的提高双组元液体推进剂轨/姿控发动机的比冲。本文主要介绍了采用真空阴极电弧沉积方法在铌钨合金喷管内、外表面上和铌钨合金试样表面沉积了 Mo 层,采用真空包渗工艺使 Mo 层硅化生成 MoSi₂ 涂层;对 Mo 层、MoSi₂ 和高温氧化后的 MoSi₂ 涂层表面、断面的组织形貌进行了分析;MoSi₂ 涂层试样在大气环境下 1 800℃ 进行了高温静态抗氧化性能试验和室温至 1 700℃ 循环热震试验;MoSi₂ 涂层发动机进行了考核热试车。

1 实验

1.1 材料及工艺

喷管和试样材料选用 Nb521 铌钨合金,车加工后经过除油、酸洗、蒸馏水清洗后烘干待用。

Mo 层制备采用真空阴极电弧沉积设备:阴极靶材选用高纯 Mo(99.9 at%)。

Mo 层的硅化采用真空包渗工艺。

1.2 测试分析

试片性能测试采用低电压大电流直接通电加热方式,红外测温仪测温;在静态空气中试片 30 s 升温到 1 800℃,进行保温,观察记录涂层出现缺陷的时间;从室温 30 s 升到 1 700℃,保温 5 min,30 s 降到室温,观察记录涂层出现缺陷的次数。

采用 Bruker D8 advance X 射线衍射仪分析涂层表面相组成;ZEISS EVO60 场发射扫描电子显微镜,分析涂层表面和断面形貌结构;OXFORD 7636 能谱仪分析涂层表面和断面成分变化。

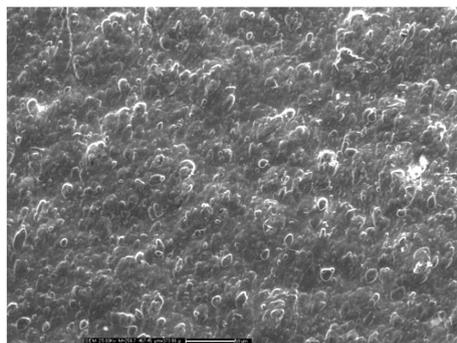
2 结果与分析

2.1 Mo 层的形貌和结构

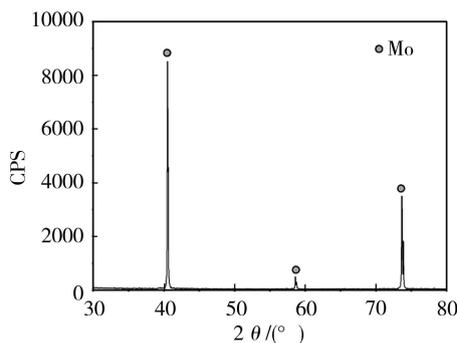
电弧沉积制备喷管外表面 Mo 层外观照片见图 1。喷管表面光滑均匀,无起皮坑眼等缺陷。Mo 层表面电子扫描电镜微观形貌,如图 2(a) 所示,Mo 层表面整体光滑致密,表面散布着较大的宏观颗粒,大小在 5 ~ 30 μm。经 XRD 相分析表明相组成为 Mo,如图 2(b) 所示。宏观颗粒是由于真空电弧阴极斑点局部温度很高,阴极表面的微小液池产生喷溅,最终形成这些宏观颗粒。Mo 层致密连续,厚度为 50 ~ 60 μm,没有孔洞出现,见图 2(c)。Mo 层与基材没有形成明显的扩散层,界限明显清晰,这与断面元素线扫描结果一致,如图 2(d) 所示。



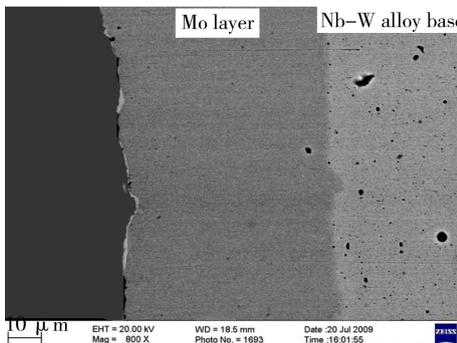
图 1 电弧沉积制备喷管外表面 Mo 层外观照片
Fig. 1 Photograph of molybdenum coatings on surface of niobium-tungsten alloy nozzle



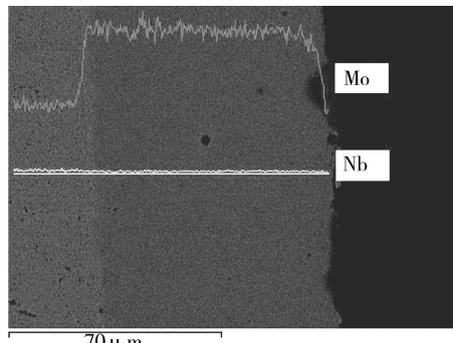
(a) Mo 层表面



(b) Mo 层 XRD



(c) Mo 层断面形貌



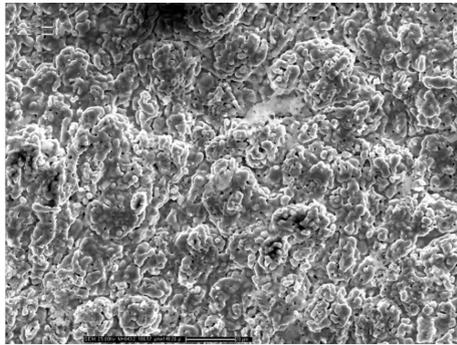
(d) Mo 层断面元素线扫描

图 2 Mo 层表面和断面分析

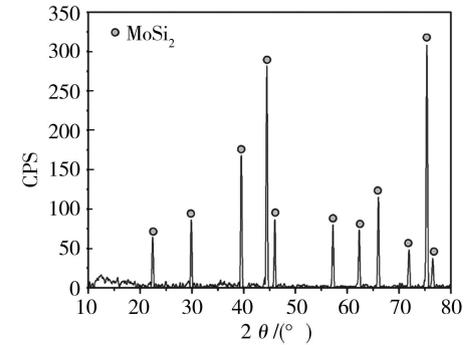
Fig. 2 SEM photograph of surface and cross-section morphology of Mo layer

2.2 MoSi₂涂层的形貌和结构

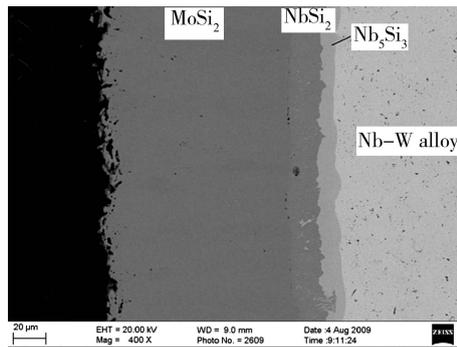
Si-Mo 间的化合物包括 Mo₃Si、Mo₅Si₃、MoSi₂, Si 含量由低到高。在硅化的初始阶段金属中形成了低硅化物,在后续阶段中形成了高硅化物, Si 含量增多。Mo 在温度 1 240℃ 中经过 3 h 才会出现二硅化物,反应如下:



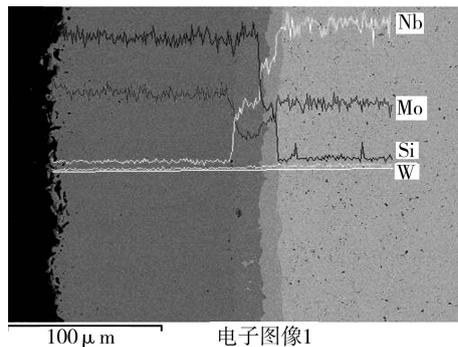
(a) MoSi₂涂层表面



(b) MoSi₂涂层 XRD



(c) MoSi₂涂层断面形貌



(d) MoSi₂涂层断面元素线扫描

图 3 MoSi₂涂层表面和断面分析

Fig. 3 SEM photograph of surface and cross-section morphology of MoSi₂ layer

2.3 MoSi₂涂层高温氧化后成分和结构的变化

2.3.1 1 800℃/30 h 高温长寿命试验

图 4 为铌钨合金 MoSi₂涂层试样 1 800℃ 氧化前后照片。

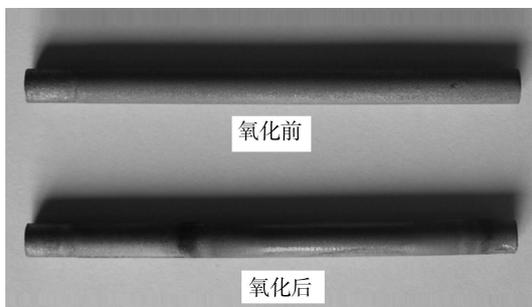


图 4 铌钨合金 MoSi₂涂层试样 1 800℃ 氧化前后照片

Fig. 4 Photograph of samples for as-deposited coating and oxidized coating

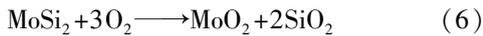
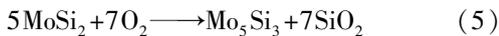
MoSi₂涂层的外层是抗氧化涂层的主体,在氧化

过程中生成具有自愈合能力的 SiO₂ 保护膜;中间层和过渡层的存在使外层和基材结合更加牢固,减少了冷热交替情况下的热应力变化造成的涂层破损;Nb₅Si₃ 分层具有阻挡 O、Si 元素向内扩散, Nb 元素向外扩散的作用。

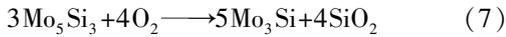
从图 5(a) 可看出表面呈现网状氧化结构,这是熔融的 SiO₂ 在愈合裂纹过程时生成的, SiO₂ 氧化层阻挡 O 元素向基材方向的扩散。图 5(b) 表明相组成为 MoSi₂、SiO₂、Mo₃Si、MoO₂。在 1 800℃ 高温氧化气氛中发生如下氧化反应:



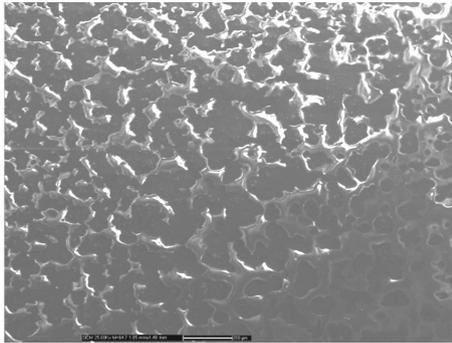
在氧化的初始阶段, MoSi₂ 氧化形成的 MoO₃ 气化挥发后,在材料表面会生成一层连续致密的 SiO₂ 玻璃状保护膜。氧很难通过保护膜,进一步氧化受到限制,避免了 MoSi₂ 材料严重氧化;但是由于氧的缺少,导致在次表面形成 Mo₅Si₃ 和 MoO₂。



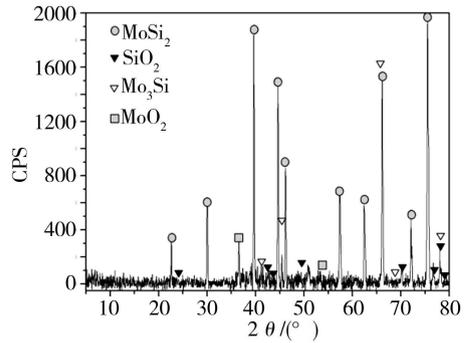
硅化钼的抗氧化性按 $\text{MoSi}_2 > \text{Mo}_5\text{Si}_3 > \text{Mo}_3\text{Si}$ 的顺序降低,低硅化物的防护膜仅在长时间氧化后形成。氧的扩散受到进一步限制时,导致了 Mo_3Si 生成。



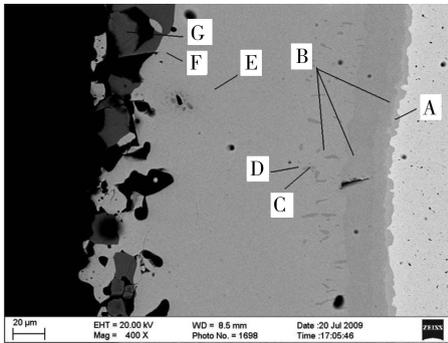
EDS 分析表明:表面主要元素为 O、Si,所以涂层表面主要相组成为 SiO_2 。经过高温氧化后, MoSi_2 涂层中的各种元素发生了扩散,涂层断面的相组成也随之发生变化,涂层的相结构由外向内大致可分为: SiO_2 、 MoSi_2 、 Mo_5Si_3 、 Nb_5Si_3 ,相与相之间存在过渡区域,见图 5(c)、(d)、表 1。



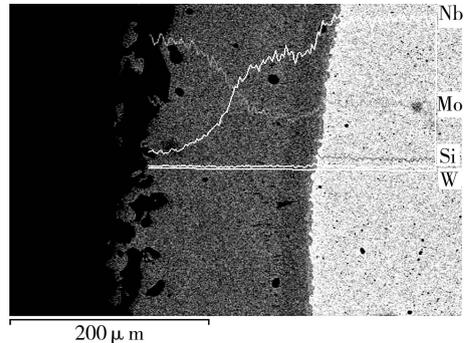
(a) 涂层表面



(b) 涂层 XRD 分析



(c) 涂层断面形貌



(d) 涂层断面元素线扫描

图 5 MoSi_2 涂层 1 800°C 氧化后表面和断面分析

Fig. 5 SEM photograph of surface and cross-section morphology of MoSi_2 layer after 1 800°C oxidation

表 1 MoSi_2 涂层 1 800°C 氧化后
涂层断面各区元素的摩尔分数

Tab. 1 Mole fraction of elements in different layers shown in fig. 5 (c)

区域	Si	Nb	Mo	W	%
A	16.17	81.15	0	2.68	
B	37.71	60.97	0	1.32	
C	50.10	47.85	0	2.05	
D	37.41	51.62	9.55	1.42	
E	38.57	15.08	46.15	0.20	
F	38.73	0	61.27	0	
G	65.39	0	34.61	0	

2.3.2 MoSi_2 涂层 1 700 ~ 600°C、1 376 次热震试验

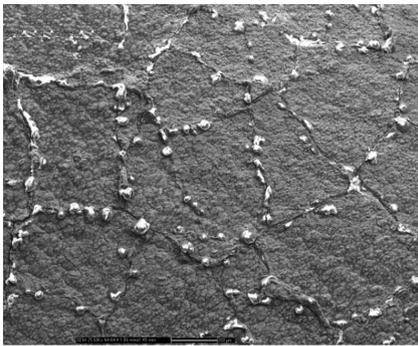
图 6 为 MoSi_2 涂层 1 700°C 至 600°C、1 376 次后表面 SEM 照片。由于冷热交变的试验条件与高温长寿命试验相比环境更加恶劣,所以显微裂纹十分明显,见图 6(a)。裂纹处有白色生成物聚集,经 EDS 能谱分析为 O、Si 元素,可以判断为 SiO_2 , SiO_2 出现弥宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 1 期

补了表面的裂纹,阻挡氧元素向基材方向的扩散;灰色区域通过能谱分析,主要元素组成为 O、Si、Mo。热震试验后,涂层断面经 SEM 和 EDX 分析,涂层相结构由外到内大致可分为 SiO_2 、 MoSi_2 、 Mo_5Si_3 、 Nb_5Si_3 层,见图 6、表 2。热震过程中,Mo 和 Si 的氧化物沿着涂层中的裂纹向涂层内扩散,见图 6(b) 涂层中白色岛状区域。裂纹终止于 Mo_5Si_3 层,没有完全贯穿到基材,因此涂层整体还有一定的抗氧化能力。

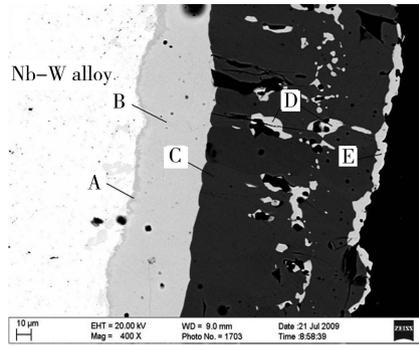
表 2 MoSi_2 涂层热震后涂层断面各区元素的摩尔分数

Tab. 2 Mole fraction of elements in different layers shown in Fig. 6 (c)

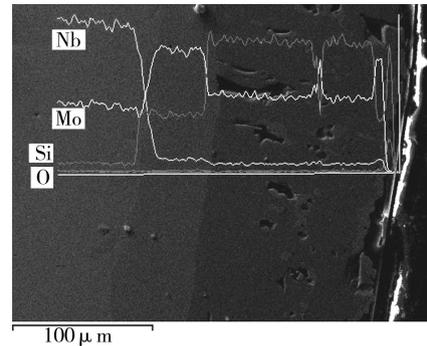
区域	O	Si	Nb	Mo	W	%
A	0	37.80	61.28	0	0.92	
B	0	38	0	62	0	
C	0	65.82	0	34.18	0	
D	9.56	33.82	0	56.63	0	
E	24.06	28.59	0	47.35	0	
E 区外	68.94	31.06	0	0	0	



(a) 涂层表面



(b) 断面形貌



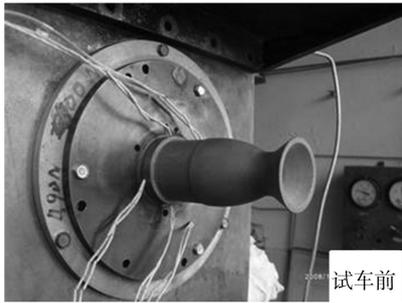
(c) 断面元素线扫描

图6 MoSi₂涂层热震后表面和断面分析

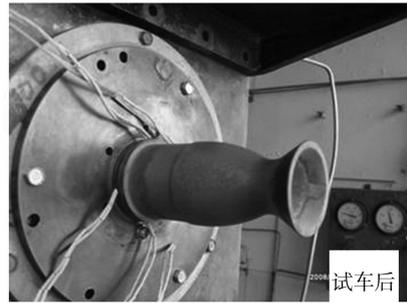
Fig. 6 SEM photograph of surface and cross-section morphology of MoSi₂ layer after thermal shock test

2.4 发动机初步考核热试车情况

2011年进行了考核热试车,发动机在工作温度



试车前



试车后

图7 发动机试车前后喷管外观状态

Fig. 7 Photograph of nozzle before and after testing

1 450℃累计工作了415 s,发动机工作温度1 610℃工作了100 s,涂层状况完好,见图7。

3 结论

(1)电弧沉积制备喷管表面光滑均匀,无起皮坑眼等缺陷。Mo层致密连续,厚度为50~60 μm,没有孔洞出现。Mo层与基材没有形成明显的扩散层,界限明显清晰。

(2)MoSi₂涂层表面宏观下呈浅灰色,表面比较致密,有少许微裂纹出现。涂层厚度为100~130 μm。涂层的相结构由外向内大致可分为外层(MoSi₂)、中间层(NbSi₂)和过渡层(Nb₅Si₃)。外层是抗氧化涂层的主体,中间层和过渡层的存在使外层和基材结合更加牢固,减少了冷热交替情况下的热应力变化造成的涂层破损;Nb₅Si₃分层具有阻挡O、Si元素向内扩散,Nb元素向外扩散的作用。

(3)MoSi₂涂层试片在大气环境下1 800℃的静态抗氧化性能达到了30 h,室温至1 700℃循环热震

1 376次。经过高温氧化后,MoSi₂涂层中的各种元素发生了扩散,涂层断面的相组成也随之发生变化,涂层的相结构由外向内大致可分为:SiO₂、MoSi₂、Mo₃Si₃、Nb₅Si₃,相与相之间存在过渡区域。

(4)2011年进行了考核热试车,发动机在1 450℃累计工作了415 s,在1 610℃工作了100 s,涂层状况完好。

参考文献

- [1] 殷磊,易丹青,等. 铌表面MoSi₂高温涂层的形貌和结构研究[J]. 稀有金属材料与工程,2005,34(1):91
- [2] 美国国家材料咨询委员会所属涂层委员会编. 高温抗氧化涂层[M]. 北京:科学出版社,1980:81
- [3] 姜传海,周健威,等. 铌及铌合金的氧化行为[J]. 机械工程材料,2003,27(12):2

(编辑 李洪泉)