

铌合金硅化物涂层的制备工艺及改进途径*

Manufacturing Process and Improvement of Silicon Coating on Niobium-Based Alloy

兰州空间技术物理研究所 何俊于斌张涛张永和

[摘要] 铌及铌合金以其熔点高、耐腐蚀和良好的高温强度成为重要的高温结构材料,但高温抗氧化性能较差是制约其应用的关键问题。本文论述了铌合金高温抗氧化硅化物涂层的研究进展,并阐述了不同制备方法的硅化物涂层形成机理和相应的抗氧化性能,分析了研究中面临的问题,并提出了解决途径。

关键词: 铌基合金 硅化物涂层 高温抗氧化 料浆烧结 扩散

[ABSTRACT] Nb and Nb-based alloys are important high temperature structural materials because of their high melting point, corrosion resistance, and high temperature strength. However, poor high temperature oxidation resistance restricts their application. The present status of research on high temperature oxidation resistant silicon coatings of Nb-based alloys is reviewed in this paper, and the mechanism of silicide coatings manufacture and their corresponding high temperature oxidation resistance properties are expatiated. Existing problems are analyzed and possible solutions are suggested.

Keywords: Nb-based alloy Silicon coating High-temperature oxidation resistance Fused slurry Diffusion

航空航天技术的高速发展,要求发动机具有更高的推重比及工作效率,同时必须适应更高的工作温度。铌合金具有优良的高温机械性能,可替代现有的镍基合金超高温材料^[1],这使它成为航空、航天与核工业中高温结构件的重要候选材料之一^[2]。

目前,铌合金已成功应用于发动机喷管延伸段,也是姿控轨控双组元液体发动机推力室的优选材料。现在双组元液体火箭发动机推力室材料已选用铌合金喷涂高温抗氧化涂层,为了使推力室壁温降到涂层能承受

的水平,设计上采用燃料液膜/辐射的组合冷却方式,这部分冷却的推进剂流量约占燃料的30%~40%,造成推进剂浪费,所以提高铌合金硅化物的抗氧化性能从而减少推进剂消耗的措施必将带来巨大的经济效益。

铌属VB族难熔金属,熔点2468℃,bcc结构,密度与钢相似,在1649℃以下仍能保持原有强度,有较好的延展性、良好的机械性能和稳定的物理化学性质。其热中子俘获截面小,在腐蚀介质中极为稳定,塑-脆转变温度低(-160℃)。铌基合金在比传统的镍基和钴基高温合金的极限工作温度高几百度的温度工作时,仍具有良好的机械性能。

铌基合金高温抗氧化技术的研究一直是高温材料领域研究的热点,纯铌在高于350℃时即发生剧烈氧化,在600℃就发生“pest”氧化现象^[3-4],铌的氧化产物在700℃左右就开始挥发,且挥发速率随温度的提高急剧加快,在高温下其氧化产物层疏松多孔,不能对基体金属起防护氧化的作用,因此如何防止铌在高温时急剧氧化,是其能否有效地作为高温材料应用的关键性问题。

1 铌的氧化机理

铌在氧化过程中,氧离子吸附于铌表面并由外向内迁移,而铌离子则由内向表面扩散,两者相遇即形成氧化物。在近表面约40nm的深度范围内氧与铌离子的浓度均较高,形成Nb₂O₅。随着氧化膜的增厚,扩散阻力增大,在氧化膜的内层中氧离子的浓度较低,氧化物的形式为Nb₆O₇·NbO_x^[5]。图1所示为Nb的氧化机理,图1(a)表示氧吸附在Nb表面,图1(b)表示氧向内扩散并建立过渡层,图1(c)表示过渡层中氧含量几乎不变,图1(d)表示Nb表面形成化学比恒定的氧化膜,过渡层向内迁移。

铌的氧化产物主要是Nb₂O₅,此外还有少量的NbO、NbO₂^[1]。氧化膜中浅色的外层和暗色的内层均由Nb₂O₅构成,颜色不同是由于内层缺氧所致。内层晶粒具有择优取向,可紧密地依附在基体上,而外层晶粒则是无序的,疏松易脱落。这是由于Nb₂O₅与基体的体积比太高

* 国家“十一五”总装预研项目(513180601)资助。

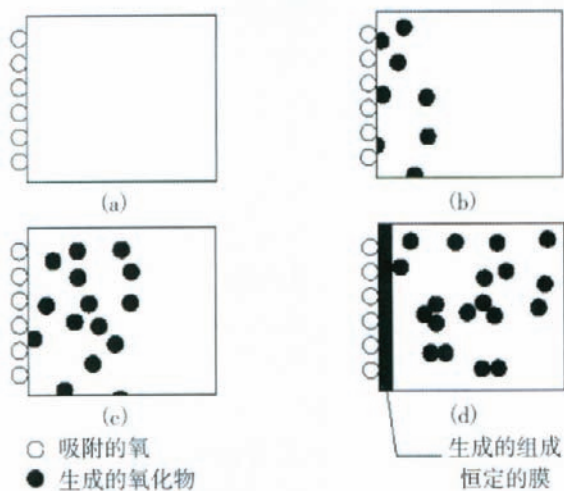


图1 Nb的氧化机理

Fig.1 Mechanism of niobium oxidation

(约2.69),在表层产生很大的双向内应力,即平行于金属表面方向的压应力,垂直于金属表面方向的拉应力,氧化层厚度越大内应力越大,当内层增长到一定的临界厚度时,便产生裂纹,变为疏松的外层^[5]。最外面的氧化膜由于应力的累积而发生碎裂剥落,使氧化膜厚度减薄。当氧化膜增厚速率和剥落速率达到动态平衡时,氧化膜的厚度便保持不变,以一定的速率向内层推进,使基体不断被氧化^[6]。

硅化物涂层保护是兼顾铌合金高温机械性能与抗氧化性能的切实有效的途径,它对基体高温机械性能的损伤远远小于合金化的方法,使用温度和抗热冲击性能也远高于铝化物、贵金属及耐热合金涂层。

2 铌合金硅化物涂层制备技术

2.1 料浆法

料浆法能获得成分和厚度都很均匀的涂层,热传递好、渗镀速率快、可操作性好,涂层与基体能够形成冶金结合,而且结合强度高,能涂覆形状复杂的工件。涂层成分可在较大范围内调整,适于硅化物体系涂层的制备。

1965年,Priceman和Sama将Si-20Cr-Fe合金粉末用热致凝胶剂悬浮于甲基纤维漆中,采用真空料浆熔融法制备了牌号为R512A和R512E的高性能商用硅化物涂层。R512E涂层后来被应用于Pratt Whitney F100火箭发动机的C-103铌合金喷管保护涂层,部件暴露于1400℃空气或燃烧气氛中,并承受了上百次的热冲击,性能保持十分稳定。

K. N. Strafford等在Si-Cr-Ti涂层中加入活性元素

Zr,因Zr的亲合力较大,所以促使Zr在靠近基体处的涂层内富集,相对地在涂层表面引起Cr富集。氧化时靠近基体富集的Zr形成氧化物相,由于Zr原子尺寸较大,降低了基体中 Nb^{5+} 向外的扩散速率,提高了Si-Cr-Ti涂层的抗氧化性能^[7-8]。P. Rodammer等人在Nb-10W-2.5Zr铌合金上制备了Si-20Cr-20Fe硅化物涂层,发现涂层具有良好的抗高温氧化性能^[9]。

塞尔凡尼亚公司研制了R512A(Si-20Cr-5Ti)涂层材料,用其涂覆的C-103合金已用于数百个航天轨道器小姿态控制发动机推力室上^[10]。Haasch研究了R512A和R512E硅化物涂层在轨道姿态发动机包括航天飞机和卫星用铌基合金上的应用,发现2种成分的涂层均表现出较高的使用可靠性^[11]。

美国国家技术研究中心对已用于铌基合金氧化保护的硅化物涂层的结构和成分进行了改进,使它与基体合金具有相同的热膨胀系数,经过改进后的硅化物涂层不但具有很好的抗氧化性能,而且涂覆在铌基合金表面之后不会因为温度变化而开裂^[12]。

国内一些单位也开展了对铌合金料浆烧结硅化物涂层的研究,西北有色金属研究院在1982年就对铌基合金的Si-Cr-Ti涂层进行了研究,研究发现添加Zr可提高涂层的抗氧化性能,耐烧蚀温度可达1650℃,耐烧蚀时间2~4h,现已用于不同的航天器上^[13]。北京航空航天大学在Si-Cr-Ti料浆中加入活性元素Zr,可促使Si、Cr向表面扩散,形成阻挡层。而加入弥散分布的 Y_2O_3 可细化晶粒、改善涂层抗氧化性能和机械性能^[14]。

中科院上海硅酸盐所对C-103铌合金料浆烧结改性的Ti-Cr-Si涂层体系进行了研究,涂层金属粉料熔化后的熔合状态对硅化物涂层结构有很重要的影响,添加W、Mo的硅化物涂层中未熔化的W、Mo被排挤到表面,并以颗粒状存在且颗粒界面间应力集中,导致了疏松结构和粗糙岛屿状界面;添加Zr、Al的涂层中,金属粉料熔化后充分熔合,涂层结构致密表面平整,2组添加剂的涂层在1600℃静态高温抗氧化寿命分别为17h和大于50h^[15]。涂层高温抗氧化性能与涂层主体中的Si含量密切相关^[16]。Ti-Cr-Si硅化物涂层氧化过程中存在热应力变化,表层玻璃态氧化物弹性模量对裂纹生成影响很大^[17]。

东方铝业表面处理研究室研究了C-103和Nb521铌合金的B、Al改性Si-Mo-W硅化物涂层体系,采用强化扩散层,由扩散层和第一氧化结合层共同承担涂层主要寿命的设计方法,涂层抗高温氧化性能在1700℃下大于30h,在室温(-1600℃)热震3500次后涂层主体

仍然比较致密、弥散、分布均匀,没有断代、空缺、疏松和涂层断裂穿透基材的现象。由于航天器推进时的环境处于半真空负压状态,因而负压挥发性能指标是判断涂层的一个重要技术指标,通过对该涂层进行涂层负压挥发试验证明该涂层具有良好的抗负压挥发性能。

航天材料及工艺研究所对双组元液体火箭发动机推力室材料 C-103 钼合金料浆烧结 Si-Cr-Ti 和 Si-Cr-Fe 高温抗氧化涂层体系的研究表明,涂层性能的优劣与制备工艺和质量控制密切相关,该涂层致密抗氧化性能好,涂层/基体间相互扩散层的存在有利于抗热震性能的提高。在 1 400℃ 的环境下工作,长程试车达 19 000s,脉冲工作达 10 万次^[18]。Nb/Mo 多层金属复合高温结构材料上制备硅化物高温抗氧化层,在 1 600℃ 环境下暴露 15h 后 Nb/Mo 复合材料层间组织结构基本保持完整^[19]。钼 521 合金(Nb-5W-2Mo-1Zr)涂敷硅化钼高温抗氧化涂层,硅化钼涂层具有优异的静态高温抗氧化性能,MoSi₂ 与钼钨合金有相近的线胀系数,与 NbSi₂ 形成固溶体,涂层基体有良好的冶金结合,进行地面发动机热试车试验,证明该涂层具有一定的抗高温高速燃气流冲刷的能力^[20]。

中南大学对活性元素 Zr 和稀土氧化物 Y₂O₃ 改性的 Si-Cr-Ti 系 C-103 钼合金料浆烧结高温抗氧化涂层进行了研究,通过研究可以知道涂层的致密度对其抗氧化性能有决定性影响,添加原子尺寸较大的 Zr 元素可使生成的新相晶格常数增加,改善了涂层的致密度;稀土氧化物 Y₂O₃ 比较稳定,高温下不易聚集长大,增加了(Nb, Cr, T, Zr) Si₂ 的形核率,细化了晶粒,改善了涂层的致密度。原 Si-Cr-Ti 涂层、加 Zr 改性后和加 Zr、Y₂O₃ 改性后的抗氧化性能在 1 200℃ 环境下分别为 5h、7h 和 10h^[21];由 Ge 改性的 Si-Cr-Fe 系 C-103 钼合金硅化物涂层,二次熔烧工艺使扩散时间增加,Cr 向基体扩散的合金化更加充分,渗透深度增加,从而使过渡层宽化,且使涂层组织较均匀、致密、界面平直^[22];研究表明用料浆熔烧法在钼基体表面制备的 MoSi₂ 高温抗氧化涂层,MoSi₂ 涂层表面致密化是提高其高温抗氧化性能的重要因素^[23]。

2.2 包埋渗法

包埋渗法作为一种扩散涂层的制备方法,一般在真空或者保护性气氛下的密闭容器中且在一定温度范围内(800℃~1 200℃)进行,涂层与金属基体冶金结合且结合强度大,不易脱落,这是其他涂层制备方法所不及的。根据文献总结得出:包埋渗法实施手段大致有分步包渗、包埋共渗、先烧结后包渗、先溅射后包渗和先气

相沉积后包渗等。

为了改善 MoSi₂ 涂层的韧性,Andrew 等在钼基体上先溅射沉积成分 Mo-W 的表层,再添加 Si 和 Ge 进行固相渗透,制得(Mo, W) (Si, Ge)₂ 涂层^[24]。Brian 等则在钼基体上先用 PVD 沉积 Mo,再与添加了 Ge 的 Si 进行包埋共渗,形成表层 Mo (Si, Ge)₂ 和(Mo, W) (Si, Ge)₂ 相、内层为 Mo₅ (Si, Ge)₃ 的硅化物涂层,该涂层抗热震性能(925~1 370℃)为 200 次, B 和 Ge 改性的硅化物涂层可以有效地阻挡氧侵入基体^[25-26]。

Willam 研究了 Mo-Nb-Si 系高温相的组成及形成规律^[32]。从 800℃ 等温截面得此体系在高温下由 bcc 相(Mo 和 Nb 的连续固熔体)、MoSi₂、NbSi₂ 和 Nb₅Si₃ 两个 M₅Si₃ 型相组成。有研究者将 Nb-MoSi₂ 在 1 200℃ 和 1 500℃ 环境下处理后,出现了富 Nb 的(Nb, Mo)₅Si₃ 和富 Mo 的(Mo, Nb)₅Si₃ 化合物,发现反应的扩散通道是: Nb → Nb₅Si₃ → Mo₅Si₃ → MoSi₂, 并将这一扩散通道叠加到 Mo-Nb-Si 系 800℃ 等温截面上^[27]。

M. Vilasi 等根据 Nb (Ti)-T-Cr-Si (其中 T 代表 Fe 或 Co 或 Ni) 四元相图,用固相渗透法在纯钼和 Cb752 合金上共沉积 Ti、Cr、Si 和 Fe,制得硅化物涂层,并对涂层中 3 种 Nb-3Fe-3Cr-Si6 同构相的结晶学特征进行了研究^[28-29]。

航天材料及工艺所通过先高温烧结制得 Mo 层,后在添加活化剂的 Si 粉中扩散渗制得 MoSi₂ 涂层,研究发现 MoSi₂ 涂层厚度在一定范围内时,涂层才会既与基材有较好的结合力也有足够的抗氧化寿命,即同时考虑涂层材料挥发和冷热冲击下涂层和基体的结合强度问题^[30]。该所通过料浆法先在 Nb-10W 合金基体上浸涂钼层,后包渗法硅化制备 MoSi₂ 涂层,1 600℃ 静态高温氧化 20h 后由于富 Si 层中向基体及涂层表层扩散导致主体层与两相过渡区界面的孔洞增多、聚集带宽度略有增加;热循环以后的涂层结构孔洞聚集带的位置与静态高温氧化后处在同一位置,该涂层抗氧化性能为 1 600℃ 环境下抗氧化 20h,室温至 1 600℃ 热震达 200 次^[31]。

西北工业大学利用包埋共渗法分别研究了 Al 和 Y 改性的钼硅化物涂层。涂层元素之间活度是否相当决定了是否同时渗入,研究发现 Si-Al 共渗的开始阶段 Al 的活度较高,是以渗 Al 为主的 Si-Al 共渗,随着 Al 元素不断渗入基体合金形成最内层,渗剂中的 Al 含量不断下降,这使得渗剂中 Si 的相对活度逐渐升高,因此在最内层形成后继而在表面形成了 Si-Al 共渗层^[32];在包埋 Si-Y 共渗的研究中发现不同共渗条件下制备的涂层

具有相似的结构,涂层生长的动力学曲线符合抛物线规律。利用包埋渗法在铌基合金上制备抗氧化硅化物涂层,在包埋渗温度分别为1 050℃、1 150℃和1 250℃时,涂层生长的动力学曲线均符合抛物线规律^[33]。

2.3 熔盐法

熔盐法速率快,因而生产率较高,研究难点是涂层厚度的均匀性不易控制。

俄罗斯的 Glushko 利用熔盐法先渗 Ti 层、再渗 Si 层从而在铌上制备了 $TiSi_2$ 涂层,其抗氧化性能可以保持到 1 300℃,且其综合性能优良^[34]。

Ryosuke O. Suzuki 等用熔盐法,通过 Na_2SiFe 、 SiO_2 和 Si 在铌基体上反应沉积了约 10 μm 厚 $NbSi_2$ 涂层,在高温氧化过程中,铌基底和 $NbSi_2$ 之间会形成 Nb_5Si_3 过渡层, Nb_5Si_3 提高了 $NbSi_2$ 的抗氧化性能, Nb 基体和 Nb_5Si_3 的结合强度大于和氧化物的结合强度,增强了涂层的抗热震性能,且 Nb_5Si_3 过渡层可以有效阻止涂层表面裂纹向基体的扩展^[35]。

2.4 电火花烧结

电火花烧结是利用电极材料与金属材料间的脉冲火花放电,将电极材料熔敷到合金表面,形成合金化涂层的工艺方法。

Murakami 利用电火花等离子烧结的方法在铌上分别制备了 $Mo(Si, Al)_2-Al_2O_3$ 涂层、含 B 的 Mo_5Si_3 涂层、含 Cr 的 $Nb(Si, Al)_2$ 涂层与 NiAl 涂层^[36]。

2.5 热喷涂

热喷涂是将喷涂材料加热熔化或半熔化成液滴或夹带固体的液滴,高速喷射到基材表面,形成喷涂层的工艺方法。

Tiwari 和 Herman 研究了等离子喷涂 $MoSi_2$ 系的涂层,指出 $MoSi_2$ 涂层的高温抗氧化效果很好,但缺乏韧性^[37]。

2.6 溅射法

溅射法是通过原子或分子沉积在基体表面制备薄膜涂层的工艺方法。

日本超高温材料研究所等单位采用低压等离子溅射技术在 Mo 和 W 固溶强化的铌基合金表面,注入氧化的金属元素或防止表面相扩散的化合物相,再进行表面离子涂层,形成了稳定的抗氧化膜涂层。

3 铌合金硅化物涂层存在的问题及解决途径

铌合金高温抗氧化硅化物涂层的研究对航空航天等军工事业的发展具有重大的意义,虽然在铌及铌合金抗高温抗氧化涂层方面开展了大量的工作,并取得了重

大进展,但有些问题仍有待进一步研究:

① 从涂层性能角度讲,涂层与基体的结合强度不够,热膨胀系数不相匹配,在受到热疲劳或热冲击时容易剥落,抗负压挥发性能不足;涂层与基体、涂层与环境的不良化学反应导致铌基合金力学性能下降;单层均匀涂层,涂层与基体间存在着明显的界面。

② 从制备方法角度讲,料浆法和料浆熔盐法需解决扩散层厚度均匀性和致密性问题;料浆法和包渗法涂层制备中存在铌合金在高温的加热过程,由于铌合金再结晶和涂层本身对合金的腐蚀性和界面的脆性的影响,导致铌合金的强度和塑性都有所降低。包渗法中电子束真空蒸发沉积、等离子喷涂、电镀和阴极溅射等方法对几何形状复杂的航空发动机工件形状要求较苛刻;熔盐层厚度的均匀性需要解决;电火花烧结需解决涂层均匀性和连续性的问题。

由上述可知,铌合金高温抗氧化硅化物涂层实际制备过程中还存在一定的不足,为了使铌合金硅化物涂层为航空航天等军工事业更有效地发挥潜能,提出以下解决思路:

① 可将单一均匀涂层改进为复合涂层。外层为抗氧化涂层,中间是扩散阻挡层,内部是涂层与基体之间的过渡层。外层具有自愈能力和较好的高温热稳定性,蒸汽压较低,不易挥发,降低了因氧化过程涂层减薄对抗氧化性的影响;中间层组织结构致密,氧和硅元素难以向内扩散,防止基体氧化及保持涂层 Si 含量从而提高基体抗氧化寿命;内层改善涂层/基体的结合强度,有效阻止涂层裂纹向基体扩展,最大限度与基体的热膨胀系数匹配。

② 将单一均匀涂层改进为梯度涂层的方法。梯度涂层的成分沿厚度方向呈连续梯度分布,提高了涂层与基体的结合强度,使涂层与基体间的热膨胀系数连续过渡,其抗氧化性及抗热震性能都将优于复合涂层。

③ 采用新工艺技术对铌合金硅化物涂层进行制备后表面处理。目前国内正在尝试采用激光束、电子束等高能束技术进行涂层表面改性工作,本课题组从 2006 年开始一直在开展针对铌合金硅化物涂层的电子束熔覆技术研究,阶段成果显示,电子束熔覆技术可以改善铌合金硅化物涂层的组织结构,将能进一步提高其抗氧化性能和抗热震性能。

本文有参考文献 37 篇,由于篇幅所限,未能一一列出,读者如有需要,请向本刊编辑部索取。

(责编 玉龙)