

特约专栏

难熔金属表面高温抗氧化涂层技术现状

张绪虎, 徐方涛, 贾中华, 李海庆, 何开民, 陈道勇

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

摘要: 概述了国内外难熔金属表面高温抗氧化涂层的研制现状。涂层主要分为5大体系, 其中硅化物涂层是应用最为广泛的涂层体系, 高温氧化环境下硅化物能够生成玻璃态 SiO_2 , 有效阻挡氧向内部扩散, 起到防护作用。贵金属体系是抗氧化性能更为优越的材料体系, 其中 Re/Ir 是目前性能最高的高温抗氧化材料, Ir 涂层的致密性及厚度是决定其抗氧化寿命的主要因素。国内目前已形成自 1 200 °C 至 2 000 °C 应用的一代铌钎合金涂覆硅化物涂层、二代铌钨合金涂覆硅化物涂层、三代铌基材料涂覆铱涂层共三代材料体系, 其中一代广泛应用于卫星、飞船等多种型号产品, 二代应用于卫星并于 2012 年 5 月首飞成功。目前国内致力于 Re/Ir 材料体系的工程化应用研究, 已进行短喷嘴试车, 试车温度高达 2 090 °C, 累计时间 300 s, 涂层未失效。

关键词: 难熔金属; 姿/轨控发动机; 推力室; 高温抗氧化; 涂层

中图分类号: V45; V423 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2013)04-0203-08

Overview of High Temperature Oxidation Resistance Coatings on Refractory Metals

ZHANG Xuhu, XU Fangtao, JIA Zhonghua, LI Haiqing, HE Kaimin, CHEN Daoyong
(Aerospace Research Institute of Material & Processing Technology, Beijing 100076, China)

Abstract: The overview is about the development and trend of high temperature oxidation resistance coatings on refractory metals. Silicide coatings on Nb alloy have been using widely, as glass phase SiO_2 is formed at high temperature oxidation environment. Re/Ir is considered as best material of high temperature oxidation resistance, and the life of Ir coating is affected by thickness and compactness. In China, three generations materials used for 1 200 ~ 2 000 °C have been developed, including 1st generation NbHf alloy using silicide coating, 2nd generation NbW alloy using silicide coating and 3rd generation Re using Ir coating. The 1st and 2st have been used to satellite and airships. Now engineering application study of the Re/Ir material is proceeding. Short nozzle of Re/Ir has been tested, and the temperature of combustion chamber wall reached 2 090 °C, for 300 s without failure.

Key words: refractory metals; attitude or orbit control engine; thruster chamber; high temperature oxidation resistance; coating

1 前言

难熔金属包括钨、钼、钽、铌、锆, 凭借其优异的高温力学性能, 在航天领域有着广泛的应用, 其中双组元液体火箭发动机推力室是其主要应用方向之一。发动机推力室燃料燃烧温度可达 2 700 °C, 虽然在内壁采用了液膜冷却技术, 但壁面温度仍然高于 1 000 °C, 难熔金属在此环境下易发生氧化, 如钎合金在 600 °C 以上就

会发生“pest”灾难性氧化。因此, 难熔金属表面必须涂覆高温抗氧化涂层进行防护^[1-3]。自 20 世纪 50 年代至今, 各国针对各种难熔金属表面抗氧化涂层进行了大量研究, 形成了铝化物、氧化物、硅化物、合金涂层、贵金属(钨、钼、Ir)5 大涂层体系。

2 难熔金属涂层技术现状

难熔金属表面高温抗氧化涂层 5 大体系如表 1 所示。涂层在实际应用过程中, 需考察其耐高温性能(耐温性)、耐热震/热疲劳性能(耐热性)和抗热流冲刷性能(抗冲刷性), 只有 3 项性能全部达到一定技术指标, 涂层才能满足双组元液体火箭发动机推力室长寿命、多脉冲使用要

收稿日期: 2012-11-24

第一作者及通信作者: 张绪虎, 男, 1966 年生, 研究员

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.04.02

求。经过大量研究工作和型号验证, 1 300 ℃ 以上稳定可靠使用的涂层主要为硅化物涂层以及贵金属涂层。

表 1 难熔金属表面高温抗氧化涂层体系

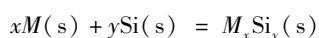
Table 1 High temperature oxidation resistance coatings on refractory metals

Coatings	Mechanism of oxidation resistance	Performance of Coatings			
		High temperature	Heat hit	Ablation	Working temperature
Aluminide	Dense oxides	Good	bad	Good	Below 1 200 ℃
Oxides	Physical prevention	Good	bad	Good	One-off at 2 000 ℃
Alloys	Mixed oxides	Good	bad	Good	Several hours at 2 000 ℃
Silicide	SiO ₂	Good	Good	Depending on Temperature	Below 1 650 ℃
Precious metals	Physical prevention	Good	Good	Good	PtRh: 1 700 ℃ Ir: 2 200 ℃

2.1 硅化物涂层技术

2.1.1 硅化物涂层体系及抗氧化机理

硅化物涂层在制备过程中, 无论是料浆烧结还是包渗法, 主要是通过扩散过程以及合金化过程形成金属硅化物, 如下式所示 (M 代表某一金属元素):



以料浆烧结 R512A 涂层为例, 在铌合金表面喷涂 Si-Cr-Ti 粉体后, 真空环境一定温度下进行烧结, 其反应过程中各种硅化物合金化的吉布斯自由能变化如图 1 所示。由图 1 可以看出, 低硅化物 (Nb_5Si_3 , $TiSi$, Cr_5Si_3) 具有较低的反应生成吉布斯自由能, 所以在扩散过程中首先形成低硅化物, 随着 Si 的不断扩散和浓度提高, 低硅化物转化为高硅化物。R512A 涂层中, Si 元素相对于 Cr, Ti 浓度高, 最终形成高硅化合物 $TiSi_2$, $CrSi_2$ 。料浆中剩余大量的 Si 与基材的 Nb 发生互扩散生成 Nb_xSi_y (图 2)。 Nb_5Si_3 具有比 $NbSi_2$ 更低的反应生成吉布斯自由能, 所以在扩散开始阶段, Si 与 Nb 接触的界面首先生成 Nb_5Si_3 相, 然后随着 Si 扩散浓度升高, 发生 $Nb_5Si_3 + Si \rightarrow NbSi_2$ 反应, 生成 $NbSi_2$ 相。故 R512A 涂层包含主体层和过渡层 (如图 3 所示), 主体层主要为 $NbSi_2$, 均匀分布着 $TiSi_2$ 以及相对集中分布

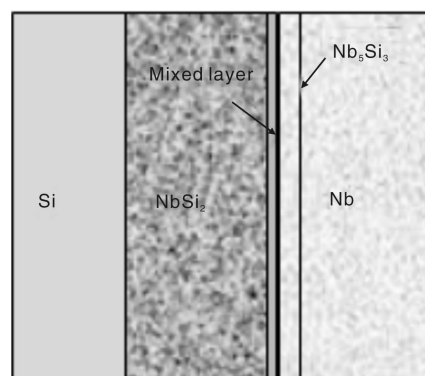


图 2 Si-Nb 互扩散示意图

Fig. 2 Si-Nb inter-diffusion

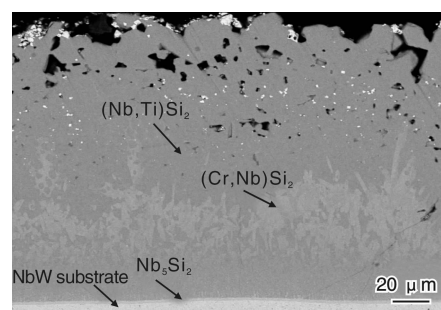


图 3 涂层截面貌

Fig. 3 Section morphology of coating

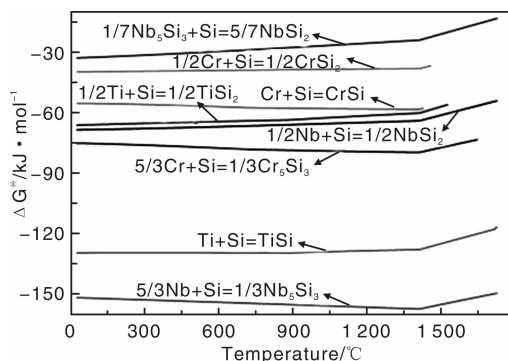


图 1 各种硅化物生成的吉布斯自由能变化

Fig. 1 ΔG of kinds of silicide

着 $CrSi_2$ (主要因为 Cr 的含量较高, 且各物质扩散速度不一致), 过渡层则是纯的 Nb_5Si_3 。 Nb_5Si_3 与 $NbSi_2$ 的混合层由于厚度值太小而难以观察到。

硅化物涂层应用于高温氧化环境下, 对基材起到良好的保护作用。抗氧化的并非是硅化物本身, 而是硅化物氧化时在涂层表面形成的致密 SiO_2 层, 其阻挡了氧向内扩散。除此之外, 硅化物形成的 SiO_2 为玻璃相, 在高温下具有流动性, 能够弥补涂层氧化过程中产生的裂纹、孔洞等缺陷, 进一步提高了硅化物在高温氧化环境下的防护能力, 即所谓的“自愈合”能力。硅化物涂

层在使用过程中, SiO_2 的形成和 Si 元素的损耗同时进行, 随着时间延长, 当生成的 SiO_2 不足以形成完整致密的表面层或者无法弥补涂层中不断增加/增大的缺陷, 氧就会渗透至基材导致其氧化, 并失效破坏。

Si 元素的损耗主要取决于热力学和动力学两个方面的因素。从热力学的角度出发, Si 元素的损耗主要是气态 SiO 的生成, 这取决于环境温度及环境氧分压。图 4 示出了 R512A 涂层中各元素不同氧化温度下的临界氧分压, 其中 Cr, Ti, Nb 在氧化环境下形成单一氧化物 Cr_2O_3 , Ti_2O_3 , Nb_2O_5 , Si 则因为温度或氧分压的影响生成 SiO 或 SiO_2 。随着温度升高, 生成 SiO 的临界氧分压不断增大。选取 1 300 °C、1 600 °C 以及 1 800 °C 计算临界氧分压结果如表 2 所示。计算结果表明, $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}$ 反应发生的临界氧分压极低, $\text{Si} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO}$ 反应发生的 G 为正值, 所以仅依靠单纯热力学因素, 很难生成 SiO 。分析认为, 动力学因素是 Si 元素损耗的主要

因素, 体现在以下方面: SiO 为气态, 在高温下迅速挥发, 直接导致 $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}$ 和 $\text{Si} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO}$ 反应的发生, 并且随温度升高或者氧分压降低反应速率增加; SiO_2 为玻璃态, 粘性随温度升高而降低, 高速气流环境下粘性降低的 SiO_2 流失速率增大, 加速 Si 的损耗。

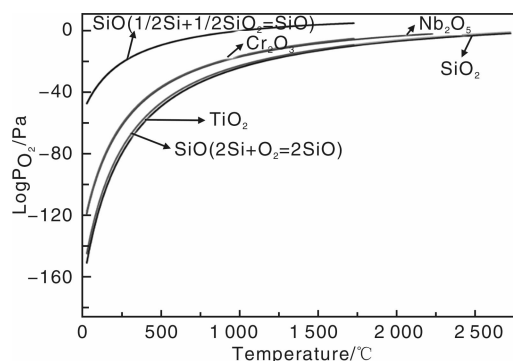


图4 各反应在不同氧化温度下的临界氧分压

Fig. 4 Critical P_{O_2} of several reactions at different temperature

表2 各种元素在不同温度下氧化的吉布斯自由能变化与临界氧分压值

Table 2 ΔG and Critical P_{O_2} of several oxides at different temperature

	1 300 °C		1 600 °C		1 800 °C	
	$\Delta G/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	P_{O_2}/Pa	$\Delta G/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	P_{O_2}/Pa	$\Delta G/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	P_{O_2}/Pa
SiO_2	-631.93	$10^{-15.98}$	-574.02	$10^{-11.00}$	-533.01	$10^{-8.42}$
TiO_2	-655.95	$10^{-16.77}$	-600.65	$10^{-11.74}$	-561.92	$10^{-9.15}$
SiO ($2\text{Si} + \text{O}_2 = 2\text{SiO}$)	-466.67	$10^{-15.81}$	-512.24	$10^{-11.02}$	-573.50 (1 727 °C)	$10^{-9.42}$ (1 727 °C)
SiO ($1/2\text{Si} + 1/2\text{SiO}_2 = \text{SiO}$)	80.22	$10^{2.33}$	34.05	$10^{4.05}$	15.49 (1 727 °C)	$10^{4.59}$ (1 727 °C)
Nb_2O_5	-492.02	$10^{-11.33}$	-444.40	$10^{-7.39}$	-413.83	$10^{-5.42}$
Cr_2O_3	-472.20	$10^{-10.67}$	-417.69	$10^{-6.64}$	-	-

通过两组试验结果可证明上述分析结论。第一组试验: 在 100 Pa 和 101.322 kPa 环境下对硅化物涂层进行氧化试验, 试验环境设计如表 3 所示, 实验后试样形貌如图 5 所示, 1#和 4#试样中心位置元素分析结果见表 4。101.322 kPa 下, 试样氧化后表面呈现均匀、致密的氧化物表面, 主要为 Si, Nb, Cr, Ti 的氧化物, 而 100 Pa 下, 试样氧化后表面可观察到明显“黑斑”, “黑斑”处出现大量微小孔洞, 元素分析未发现 Si 元素, 主要为 Nb, Cr, Ti 的氧化物。这就证明了低氧压的情况下, Si 元素损耗大幅加剧。对比 3#与 4#试样发现, 4#

表3 不同温度不同气压试样抗氧化试验设计

Table 3 Tests of oxidation resistance at different temperature and air pressure

sample	1#	2#	3#	4#
$P_{\text{air}}/\text{kPa}$	101.322	101.322	0.1	0.1
$T/^\circ\text{C}$	1 400	1 500	1 400	1 500
t/min	10	10	10	10

“黑斑”面积增大, 证明了温度升高, 加速了 Si 元素的损耗。第二组试验结果来自于涂层试片静态(大气环境下通电加热, 无燃流冲刷)抗氧化试验寿命与发动机试车寿命的对比。静态试验下, “815”涂层寿命在 1 600 °C 下不低于 10 h; 热试车情况下, 相同厚度的“815”涂层在 1 500 °C 下寿命不超过 8 h。这证明气流冲刷加速了 Si 的氧化反应速度, 进而加速了 Si 的损耗。

表4 1#与 4#试样中间区域元素分析结果

Table 4 Factors for hot-wall microwave-transparency study

Sample	Elements, Atomic percentage/%						
	O K	Si K	Ti K	Cr K	Nb L	Hf L	Quantum
1# (middle)	64.05	15.53	3.35	13.05	2.30	1.72	100
4# (middle)	70.96	0.00	3.95	3.76	19.62	1.71	100

综上所述, 硅化物涂层抗氧化的主要原因是 SiO_2 生成后, 在表面形成完整致密层, 抑制氧向内渗透。硅化物涂层失效则是高温、低氧压等热力学因素下, 气体挥发、气流冲刷等动力学因素综合作用的结果。在静态

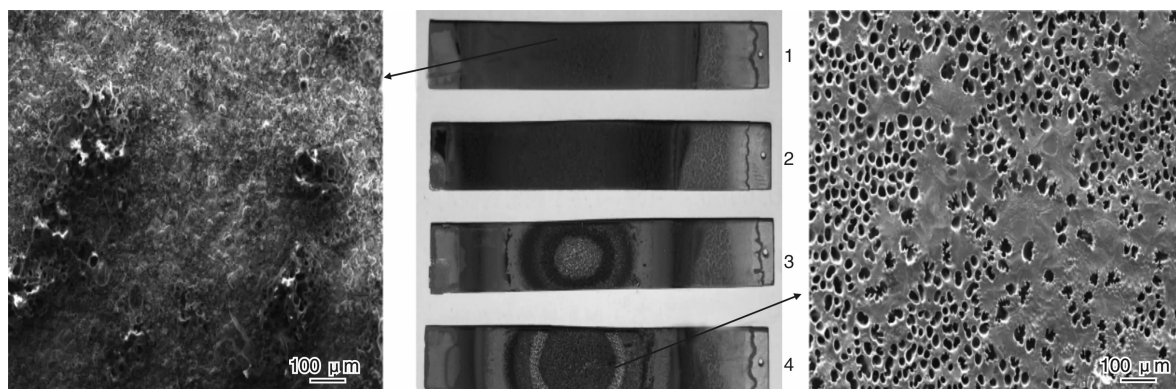


图 5 试样不同温度不同气压氧化后表面形貌

Fig. 5 Morphology of samples after test at different temperature and air pressure

环境下, 环境氧分压低 (100 Pa 环境试验) 和高温 SiO 、 SiO_2 挥发是涂层失效的主要因素; 在发动机工作环境下, 氧分压一般高于 SiO 生成的临界氧分压, 所以高温 SiO 、 SiO_2 挥发和高速气流冲刷是涂层失效的两大因素, 其中气流冲刷占据主导地位, 并随温度升高玻璃相 SiO_2 粘性下降而作用愈加明显。

2.1.2 硅化物涂层应用情况

硅化物涂层是目前型号应用最为广泛的涂层, 以美国的 R512A 和俄罗斯的 MoSi_2 为代表。R512A 是 Sylavania 公司研制的涂层, 主要成分为 $\text{Si}-20\text{Cr}-5\text{Ti}$ [4-5], 采用料浆烧结法制备于铌钎合金 C103 表面, 80~150 μm 的涂层防护寿命在 1371 $^{\circ}\text{C}$ 下为 100 h。此涂层应用在 Marquardt 公司的 R-4D(490N, 图 6a) 等发动机上, 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。此外, 美国各个公司还研制了 R512E ($\text{Si}-\text{Cr}-\text{Fe}$, 图 6b) [6]、Disil ($\text{Si}-\text{V}-\text{Cr}-\text{Ti}$)、Durak-KA ($\text{Si} +$ 添加剂) 等涂层, 涉及料浆法、包渗法、CVD 法等多种制备工艺, 主要应用于钎合金, 还有一部分应用于钼合金和钽合金, 防护温度一般为 1400 $^{\circ}\text{C}$ 以下, 寿命数十小时至上百小时不等。

MoSi_2 涂层主要包括美国的 Durak-B (添加 Cr, B) 涂层和俄罗斯的 MoSi_2 涂层, Durak-B 采用包渗法制备于钼合金表面, 20 世纪 60 年代大量应用于阿波罗服务舱和月球舱发动机; 俄罗斯的 MoSi_2 涂层采用 CVD 或 PVD 沉积钼层后包渗的工艺制备于钼钨合金 (Nb521) 表面, 静态 1800 $^{\circ}\text{C}$ 下寿命可达 10~20 h, 广泛应用于卫星、空间站及航天飞机 (图 7)。

在国内, 硅化物涂层是目前型号应用的唯一涂层, 以航天材料及工艺研究所的“815”及“056”涂层为代表。“815”涂层的主要成分为 $\text{Si}-\text{Cr}-5\text{Ti}$, 采用料浆烧结工艺涂覆于钎钎合金表面, 静态大气 1600 $^{\circ}\text{C}$ 环境下寿命不低于 10 h, 高空热试车 1350 $^{\circ}\text{C}$ 下寿命不低于 7 h, 应用

于多种卫星远地点发动机 (图 8a), 神舟飞船推进舱姿态控、变轨、制动发动机等, 成功飞行上百次。“056”涂层通过“815”涂层改性获得, 静态性能提高至 1700 $^{\circ}\text{C}$ 下寿命不低于 15 h, 热试车 1450 $^{\circ}\text{C}$ 下寿命不低于 7 h,

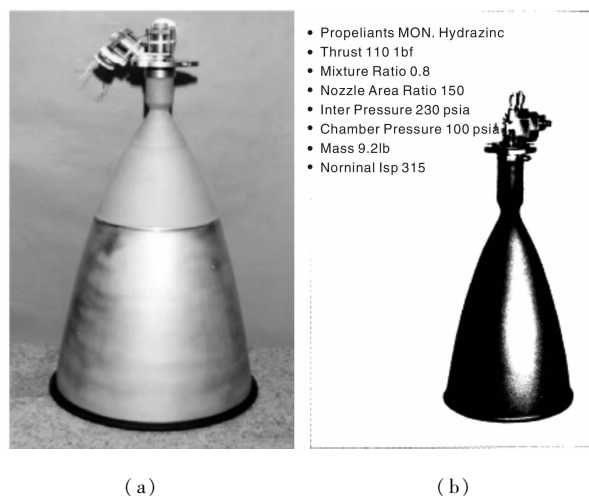


图 6 硅化物涂层发动机: (a) R-4D-11 490N 发动机, (b) R512E 发动机

Fig. 6 Engines using silicide coatings: (a) R-4D-11 490N engine and (b) R512E engine

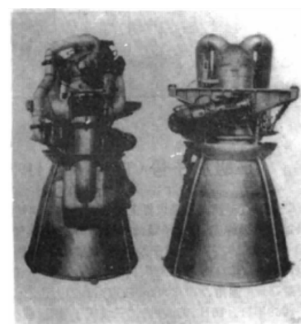


图 7 俄罗斯钼钨合金发动机

Fig. 7 NbW alloy engine in Russia

应用于平台卫星远地点发动机(图8b), 于2012年5月底首飞成功。

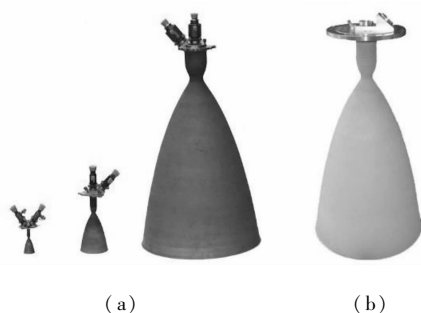


图8 硅化物涂层发动机推力室: (a)“815”涂层, (b)“056”涂层

Fig. 8 Thrust chamber using silicide coatings: (a) “815” coating and (b) “056” coating

MoSi₂ 涂层尚未取得型号应用, 但是通过静态性能比较, MoSi₂ 涂层较“056”涂层有进一步提高, 静态1800℃下寿命不低于15h, 估计其发动机试车温度1600℃下可满足寿命不低于7h的要求。

2.2 贵金属涂层技术

2.2.1 Re/Ir 材料体系及抗氧化机理

贵金属材料抗氧化主要依靠其高熔点以及低氧渗透率, 属于无化学反应的纯物理防护。其防护性能取决于材料熔点、挥发性氧化物生成的耗损速率及涂层与基材的互扩散速率。

Re/Ir 材料的应用可行性来自两个方面: 一是 Ir 的熔点2447℃, 1200℃以上无氧化物生产, 且2200℃下, 氧渗透率仅有 $10^{-14} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; 二是 Re, Ir 热膨胀系数接近, Re 为 $6.63 \times 10^{-6}/\text{K}$, Ir 为 $6.4 \times 10^{-6}/\text{K}$, 保证了高温应用时二者之间的结合强度。对 Re 基材/Ir 涂层的结构体系而言, 其材料失效主要取决于二者的互扩散。由于 Re 抗氧化能力差, 当 Re 扩散至 Ir 涂层表面并且原子百分比超过20%时, Ir 涂层将迅速失效。

由 Re-Ir 相图(图9)可以看出, Re 和 Ir 在热处理过程中没有新相的生成, 而是伴随 Re 中固溶 Ir 与 Ir 中固溶 Re。研究工作表明^[7], Re-Ir 体系扩散过程中, Ir 基本上不动, 而是 Re 向 Ir 中扩散。此扩散符合半无限介质扩散模型, 则扩散过程中 Re 的浓度变化可表达为:

$$c(x, t) = 100 \left[1 - \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

其中, C_0 为100 Pct, erfc 为误差函数, D 为扩散系数, 遵循阿雷尼乌斯 Arrhenius 公式:

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right)$$

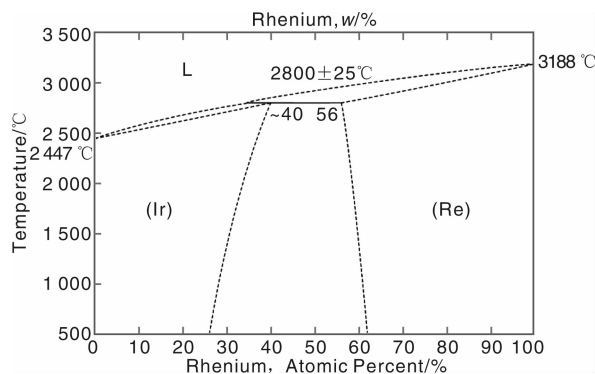


图9 Re-Ir 相图

Fig. 9 Re-Ir phase diagram

其中, D_0 为扩散常熟, Q 扩散激活能, R 为气体常数, 为8.314。带入常数后浓度的表达式为:

$$C(x, t) = 100 \left[1 - \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{3.14 \times 10^{-12} e^{-\frac{1.42 \times 10^4}{T}} t}} \right) \right]$$

这里取100 μm厚 Ir 涂层表面 Re 浓度为20%时, 涂层失效。得涂层失效时间与温度关系为:

$$C(0.0001, t) = \left[1 - \operatorname{erfc} \left(\frac{0.0001}{2\sqrt{3.14 \times 10^{-12} e^{-\frac{1.42 \times 10^4}{T}} t}} \right) \right]$$

通过计算, 获得不同温度下的失效时间如表5所示。

表5 Re-100 μmIr 不同温度下扩散常数、深度及 Ir 失效时间
Table 5 Constant, deepness of diffusion and Ir failure time of Re-100 μm Ir in different Temperatures

Temperature/°C	Constant of diffusion/ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Deepness of diffusion/ μm	Failure time/h
1700	2.35×10^{-15}	52(100 h)	365
1800	3.33×10^{-15}	62(100 h)	257
1900	4.56×10^{-15}	23(10 h)	188
2000	6.08×10^{-15}	27(10 h)	141
2100	7.91×10^{-15}	30(10 h)	108
2200	1.01×10^{-14}	34(10 h)	85

根据计算结果, 1900℃下10h后20%Re的扩散深度约为23 μm, 与测量结果(图10)对比相差不大。但是对比粉末冶金/电弧沉积制备的 Re/Ir 试片的试验结果(2000℃下寿命7h)发现, 存在数量级的差别(计算结果为141h), 这主要是由于电弧沉积过程中 Ir 以微小颗粒的状态沉积在 Re 表面, 不可避免存在微小的间隙、孔洞等缺陷(图11a), 为 Re 扩散提供了快速通道; 另一方面, Ir 在高温下伴随着晶粒长大, 并形成明显晶界(图11b), 也为 Re 的扩散提供了有利条件。上述两

个因素大幅缩短了 Re 扩散至 Ir 涂层表面的时间, 因而与理论计算时选取的致密理想模型存在较大差距。

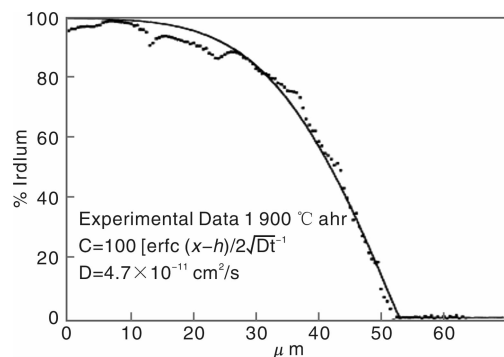


图 10 1 900 °C 扩散 8 h 后 Re 元素在 Ir 涂层中的元素分布

Fig. 10 Ir distribution in Re after diffusion 8 h at 1 900 °C

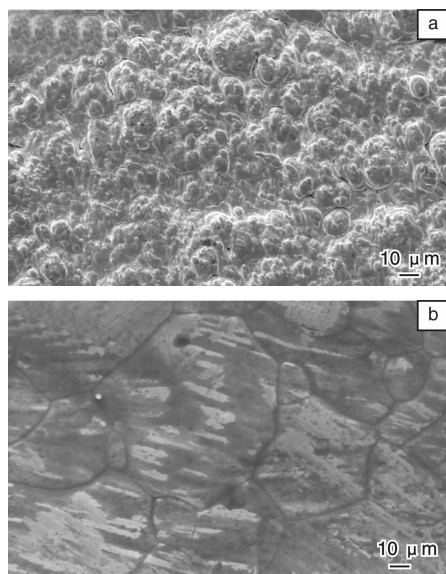


图 11 铱涂层氧化前后表面形貌

Fig. 11 Morphology of Ir before and after oxidation

综上, 理论计算表明, Ir 涂层是 Re 表面抗氧化防护的理想涂层, 寿命可完全满足使用需求。同时, 计算结果表明, Ir 涂层制备需进一步提高致密度, 而且为提高寿命可适当增加涂层厚度, 这为后续的涂层制备工作指明了方向。

2.2.2 贵金属涂层应用情况

可应用于高温抗氧化防护的贵金属主要为铂(Pt)和铱(Ir), 推力室产品主要有欧洲的 Pt/Rh 合金推力室^[8-9]和美国的 Re/Ir 推力室^[10]。

德国 MBB 公司于 20 世纪 80 年代研制成功 Pt/Rh 合金的推力室(图 12), 无涂层结构, 依靠合金元素 Rh 提高材料强度以满足推力室使用需求, 其性能高于铌合金

推力室, 成功飞行 400 多次, 应用于 Telecom 2、HIS-PASAT、ORION、TURKSAT、GALILEO 等卫星系统, 受制于 Pt 的熔点(1 770 °C), 该推力室的使用温度不超过 1 700 °C, 限制了发动机性能的进一步提高。

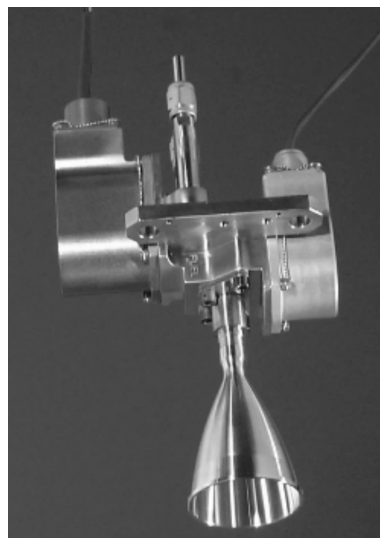


图 12 10N 铂铑推力室发动机

Fig. 12 10N PtRh engine

Re/Ir 推力室为目前使用温度最高并最具发展潜力的材料体系, 490N 发动机比冲目前可达到 322 ~ 325 s, 而理论比冲有望超过 330 s^[11]。此外, Re/Ir 推力室取消了液膜冷却, 羽流污染降到最低, 对太空环保也具有重要意义。美国在 Re/Ir 推力室研制方面处于国际领先地位, Marquardt 公司研制的 R-4D-14 远地点发动机(图 13)采用 Ultramet 公司的 CVD 技术制造 Re/Ir 燃烧室, 工作温度最高为 2 200 °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。美国的刘易斯研究中心进行了粉末冶金 Re 燃烧室电铸 Ir 涂层的燃烧室研制, 并进行了试车考核^[12], 累计工作 11.45 h, 最高温度 1 900 °C。

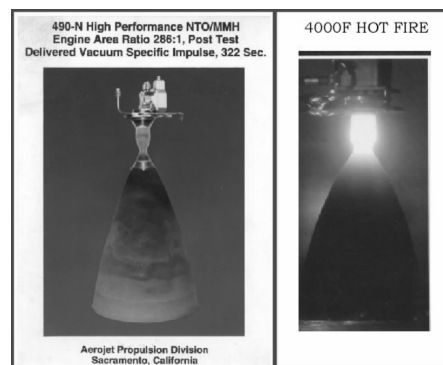


图 13 Re/Ir 燃烧室发动机

Fig. 13 Re/Ir engines

目前,法国、德国、俄罗斯、日本等也积极开展 Re/Ir 推力室以及 Re/Ir-C/C 推力室研究,如英国的 LEROS 20S 发动机等。

国内在贵金属材料推力室研制方面起步于 21 世纪初,研究对象为 Re/Ir 材料,并未在 Pt/Rh 材料上开展相关工作。航天材料及工艺研究所的粉末冶金/电弧沉积 Re/Ir 推力室技术目前已具备短喷管制备能力(图 14),并通过 300 s 地面试车,试车最高温度为 2 090 °C,涂层完好。试样性能目前已达到 2 000 °C 下寿命不低于 7 h,2 000 °C 到室温热震次数不低于 500 次。为实现工程化应用,Re/Ir 推力室制备尚待解决铱涂层低温氧化冲蚀、燃烧室外壁面辐射系数低及 Re 与钨合金、钽合金连接等问题,这与国外工程化过程所遇到的问题一致。目前已设计好方案并实施,有望在 2015 年实现工程化样机制备。

3 国内涂层技术展望

国内难熔金属高温抗氧化涂层的研制起步于 20 世纪 70 年代,经过近 40 年的研制工作,形成了从 1 300 °C



图 14 三代发动机推力室 Re/Ir 材料短身部

Fig. 14 3rd engine Re/Ir short nozzle

到 2 000 °C 的系列涂层,分为一、二、三代涂层。一代涂层为适用于钨钼合金基材的“815”涂层,二代为适用于钨钼合金基材的“056”涂层和 MoSi₂ 涂层,三代为适用于钨钼合金基材以及铪基材的铱涂层,各涂层体系的性能如表 6 所示。

表 6 国内难熔金属高温抗氧化涂层体系

Table 6 High temperature oxidation resistance coatings on refractory metals of China

Generations	Substrates	Coatings	Performance	Service temperature/°C	Applications
1st	NbHf alloy	815 coating	Static: 1 600 °C ≥10 h Number of heat hit: 1 400 °C to RT ≥600	1 350	Satellites, rockets, space Shuttles
2nd	NbW alloy	056 coating	Static: 1 700 °C ≥15 h Number of heat hit: 1 600 °C to RT ≥800	1 450	Satellites
	NbW alloy	MoSi ₂ coating	Static: 1 800 °C ≥15 h Number of heat hit: 1 700 °C to RT ≥1 000	1 600	Hot fire
3rd	TaW alloy	Complex coatings	Static: 1 800 °C ≥20 h Number of Heat hit: 1 700 °C to RT ≥1 000	1 700	—
	TaW alloy	Ir coating	Static: 1 900 °C ≥10 h; Number of heat hit: 1 800 °C to RT ≥1 000	1 800	—
	Re substrate	Ir coating	Static: 2 000 °C ≥7 h; Number of heat hit: 2 000 °C ≥700	2 000	Hot fire

目前,国内致力于 Re/Ir 推力室研制,虽然取得了短喷管短时试车的成功,但距离工程化应用仍存在一段距离,主要面临 3 个问题:①Re/Ir 燃烧室与钨合金头部、钨合金延伸段之间的连接;②燃烧室内壁低温端 Ir 低温氧化导致“热坑”;③Ir 涂层辐射系数比较低。针对上述问题,借鉴国外的成功经验,航天材料及工艺研究所分别制定了铪铱过渡环粉末冶金一体成型方案、机械镶嵌铂铱薄环或电弧沉积铂铱薄膜方案以及电子束沉积/等离子喷涂 ZrO₂ 或 HfO₂ 高辐射层方案。通过上述技术攻关,有望于“十二五”末解决 Re/Ir 推力室工程化应用问题,力争通过热试车考核,为我国新一代高性能轨姿控发动机提供有力的技术支撑。

4 结 语

(1) 难熔金属表面高温抗氧化涂层主要包括 5 类,其中硅化物和贵金属涂层在轨姿控液体火箭发动机领域取得了广泛的应用。

(2) 硅化物涂层的典型代表为国外 R512A 和 MoSi₂ 涂层,国内的“815”和“056”涂层。其高温抗氧化的主要因为硅化物氧化后在涂层表面形成完整致密的 SiO₂ 层,阻碍了氧向内扩散。高温高速气流环境下,气态 SiO 的生成、SiO₂ 的流失及涂层内部缺陷的不断增长是涂层失效的主要原因。

(3) Re/Ir 材料是目前性能最高的高温抗氧化材料体系,其对氧化环境的防护主要依靠 Ir 的高熔点和低氧

渗透率。Ir 涂层失效取决于环境温度以及 Re 扩散至 Ir 涂层表面所需要的时间,提高 Ir 涂层致密度及厚度可有效提高涂层寿命。

参考文献 References

- [1] Liu Guochang(刘昌国), Zhang Zhongguang(张中光), et al. 高比冲双组元液体远地点火箭发动机研究[J]. *Shanghai Aerospace*(上海航天), 2003, (4): 30-33.
- [2] Coating Committee of Material Consultancy of USA(美国国家材料咨询委员会所属涂层委员会). *High Temperature Oxidation Resistance Coatings*(高温抗氧化涂层)[M]. Beijing: Science Press, 1980: 16.
- [3] Wood R S. *Experiences with High Temperature Materials for Small Thrusters*[R]. AIAA93-1962, 1993.
- [4] Fitzgerald B G, Gezer N M. *The Reuse of Fused Slurry Silicide Coated Nb*[R]. AIAA70-279, 1970.
- [5] Carl Stechman R. Charity Lawson. *Historical Evolution of the Space Shuttle Primary and Vernier Reaction Control Rocket Engine Designs*[R]. AIAA 2006-4892, 2006.
- [6] Frifiths V. *A Metallographic Evaluation of Some Coated Columbi-um Alloys*[R]. NASA-CR-1279, 1972.
- [7] Brian D Reed. *Iridium-Coated Rhenium Radiation-Cooled Rockets*[R]. NASA TM-107453, 1997.
- [8] Gotzig U, Schulte G, Sowa A. *New Generation 10N Bipropellant MMH/NTO Thruster with Double Seat Valve*[R]. AIAA 99-2594, 1999.
- [9] Ulrich Gotzig, Stefan Ziegenhagen, Georg Schulte. *Verification Test Program for Simultaneous Operation of Dual Seal Torque Motor with EADS 10N Bipropellant Thruster*[R]. AIAA 2004-4152, 2004.
- [10] Carl Stechman, Peter Woll. *A High Performance Liquid Rocket Engine for Satellite Main Propulsion*[R]. AIAA 2000-3161, 2000.
- [11] Ron Portz, Scott Henderson1, David Krismer. Frank Lu3. *Advanced Chemical Propulsion System Study*[R]. AIAA 2007-5433, 2007.
- [12] Brian D Reed. *Testing of Electroformed Deposited Iridium/Powder Metallurgy Rhenium Rockets*[R], NASA-TM-107172, 1995.

“材料基因组”咨询项目启动会暨“材料基因组” 学术报告会在北京举行

2013年3月14日,“材料基因组”咨询项目启动会暨“材料基因组”学术报告会在中国科学院学术会堂隆重举行。本次会议以“材料基因组”咨询项目立项和对新材料发展建议为主题,以具体“目标材料”和“材料基因组”科学内涵为中心内容,师昌绪、徐匡迪、陈难先、崔俊芝、干勇、葛昌纯、顾秉林、江东亮、黎乐民、南策文、屠海令、王崇愚、王鼎盛、王海舟、徐惠彬、薛其坤、杨裕生、叶恒强、张统一、张兴栋、周廉、朱静、祝世宁等23位中国科学院、中国工程院院士,近100位知名专家参加了本次会议。

中科院技术科学部主任顾秉林院士,清华大学王崇愚院士,两院院士师昌绪在会议上致辞。中科院金属所王绍青教授的《材料基因组背景、现状及发展趋势》、杨锐教授的《新型金属高强合金创新与发展》,清华大学王崇愚院士的《高通量材料组合设计与计算——目标材料:第四代单晶高温合金》,中科院物理所汪卫华教授的《原子短程序与金属材料力性机制》,上海大学鲁晓刚教授的《计算热力学与材料设计基础数据库》,清华大学薛其坤院士的《基础量子效应与先进量子材料方忠拓扑材料与重元素》,清华大学段文晖教授的《第一性原理计算与新型电子材料设计》、南策文院士的《介观尺度上的组合设计:新型复合材料》,复旦大学龚新高教授的《新型半导体能源材料陈冠华下一代半导体器件的设计、模拟及新材料的探索》以及吉林大学马琰铭教授的《材料结构预测及软件》分别就所从事的相关领域作了精彩评述,学术报告会由龚新高、杨锐主持。

“材料基因组”研究是我国材料领域发展面临的重大历史机遇和严峻挑战,将为加速国家重大需求和国家安全需要的先进材料发现、发展、开发、产业化和应用创造国家基础,促进我国先进材料体系的建立和创新,以快速、低耗、创新为目标,达到按需设计材料,真正实现人类社会在材料利用方面的可持续健康发展之路。

(本刊通讯员)