

MoSi₂ 涂层高温富氧火焰冲刷失效机理研究

罗靖川¹, 朱昌发², 刘 坤², 王钺淞³,
徐向毅⁴, 杨冠军¹, 陈 林¹

- (1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)
(2. 中国航天西安航天发动机有限公司, 陕西 西安 710065)
(3. 火箭军装备部驻西安地区第二军事代表室, 陕西 西安 710065)
(4. 空军装备部驻西安地区军事代表局第八军事代表室, 陕西 西安 710065)

摘 要: MoSi₂ 高温氧化时表面可生成保护性 SiO₂, 有望用于推力室喷管内表面抗高温氧化涂层材料。然而, 在 1800 ℃ 及以上超高温火焰冲刷考核条件下, MoSi₂ 涂层发生快速损伤失效。为揭示 MoSi₂ 涂层超高温冲刷失效机理, 系统研究了推力室喷管不同位置涂层的氧化行为和损伤规律。结果表明: 涂层损伤分为 5 个特征区域, 分别为前缘、喉部、过渡段、中部和尾部, 其中喉部发生整个涂层剥落, 尾部涂层仍保持完整。MoSi₂ 涂层的主要失效形式为: 超高温下 MoSi₂ 涂层晶界快速氧化和氧化膜快速挥发, 产生晶界裂纹, 晶界裂纹合并形成网状、贯穿性、大尺度的纵向裂纹, 将 MoSi₂ 涂层分割成岛状区域。在热冲击载荷作用下, 岛状区域 MoSi₂ 涂层发生剥落失效。指出了 MoSi₂ 涂层超高温冲刷腐蚀机理, 为发展推力室喷管用长寿 MoSi₂ 超高温抗氧化涂层提供了理论方向。

关键词: MoSi₂ 涂层; 氧化膜; 晶界; 纵向裂纹; 剥落

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)04-0355-11

引用格式: 罗靖川, 朱昌发, 刘坤, 等. MoSi₂ 涂层高温富氧火焰冲刷失效机理研究[J]. 中国材料进展, 2024, 43(4): 355-365.

LUO J C, ZHU C F, LIU K, *et al.* Study on Failure Mechanism of MoSi₂ Coating Under High-Temperature Oxygen-Enriched Flame Erosion[J]. Materials China, 2024, 43(4): 355-365.

Study on Failure Mechanism of MoSi₂ Coating Under High-Temperature Oxygen-Enriched Flame Erosion

LUO Jingchuan¹, ZHU Changfa², LIU Kun², WANG Yuesong³,
XU Xiangyi⁴, YANG Guanjun¹, CHEN Lin¹

- (1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)
(2. Xi'an Aero Engine Corporation in CASC, Xi'an 710065, China)
(3. The Second Military Representative of Equipment Department of the
PLA Rocket Force Office in Xi'an, Xi'an 710065, China)
(4. The 8th Military Representative of Equipment Department of the Air Force Office in Xi'an, Xi'an 710065, China)

Abstract: MoSi₂ can generate protective SiO₂ on the surface during high temperature oxidation, which is expected to be used as a high-temperature oxidation-resistant coating on the inner surface of the thrust chamber nozzle. However, the MoSi₂ coatings failed under the flame erosion at temperatures ≥ 1800 ℃. In order to reveal the failure mechanism of MoSi₂ coatings, the oxidation behavior of coating at various locations of the thrust chamber nozzle specimen after the flame erosion was clarified. The results show that the coating can be divided into five characteristic regions, namely the leading edge, the throat, the transition section, the middle and the tail. Among them, the entire coating peels off at the throat, and the coating remains intact at the tail. The main failure mode of the MoSi₂ coatings is: rapid oxidation and corrosion at the grain boundaries (GB) of the MoSi₂ coatings result in the formation of penetrating GB cracks, the

收稿日期: 2022-04-25 修回日期: 2022-06-23

基金项目: 中国博士后创新人才支持计划项目(BX2021238);
国家自然科学基金项目(51671159)

第一作者: 罗靖川, 男, 1994 年生, 博士研究生

通讯作者: 陈 林, 男, 1990 年生, 助理教授,

Email: chenlinxjtu@xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202204023

coalescence of penetrating GB cracks causes the connected and large-scale vertical cracks, dividing the coatings into island-shaped regions. Under the action of thermal shock, island-shaped coatings peel off. This research analyzes the erosion behavior of MoSi_2 coating, and provides the reference for the development of long-life ultra-high temperature anti-oxidation MoSi_2 coatings for thrust chamber nozzles.

Key words: MoSi_2 coating; oxide film; grain boundary; vertical cracks; transverse spallation

1 前言

二硅化钼 (MoSi_2) 是 Mo-Si 二元合金系中含 Si 量最高的金属间化合物, 由于 Mo 和 Si 的原子半径和电负性均相当, 它们组成了具有严格化学成分配比的道尔顿型金属间化合物, Mo 和 Si 原子的键合同时表现出金属键和共价键的特征, 因此 MoSi_2 具有陶瓷和金属的综合性能^[1-3]。 MoSi_2 在 1000 °C 以上呈现金属的塑性特征, 可以避免高温下的脆性剥落。此外, MoSi_2 具有高熔点 (2030 °C)、较低的密度 (6.24 g/cm³) 和优异的高温抗氧化性能以及良好的导热性和导电性, 纯 MoSi_2 在达到熔点前无相变, 热稳定性好, 被认为是继 Ni 基高温合金 (使用温度 < 1100 °C) 和第 2 代高温合金材料 TiAl 合金之后的第 3 代超高温结构材料^[4-7]。由于 MoSi_2 具有以上的特性, 它被广泛用作高温防护涂层材料, 应用于燃气轮机零部件、喷气发动机燃烧室等热端部件^[8]。以 Nb 合金为例, 因 Nb 合金具有高熔点和良好的高温强度, 因此它是高温结构部件的优选材料, 但是其高温抗氧化性能差^[9, 10]。采用 MoSi_2 涂层来保护高温 Nb 合金部件是一种有效的途径, 可以提高 Nb 合金在高温氧化环境下的服役性能^[11-14]。

MoSi_2 优异的高温抗氧化能力来自于该材料氧化时在表面形成的一层保护性 SiO_2 , 但是 MoSi_2 在 400~800 °C 温度区间的抗氧化性能很差, 会发生严重的“粉化”现象^[15, 16]。通过对涂层进行元素添加改性可以改善这个问题^[17-20]。根据 Mo-Si 相图, 1800 °C 时 Si 在 Mo 中的溶解度为 1% 左右, 决定了 MoSi_2 的氧化稳定性温度在 1700 °C 以下^[1]。然而, 为满足更高推重比等要求, 新一代热端部件服役温度通常 ≥ 1800 °C。目前开展的关于 MoSi_2 涂层高温抗氧化性能的研究工作多集中在 1700 °C 以下^[20, 21], 对该材料在超过 1800 °C 时服役的相关研究还比较少。因此, 明确 MoSi_2 涂层在 ≥ 1800 °C 条件下的氧化失效行为, 将为未来发展耐超高温、超高性能的 MoSi_2 抗氧化涂层提供重要指导。

本研究针对推力室喷管内表面 MoSi_2 涂层的典型材料体系, 开展了 MoSi_2 涂层 ≥ 1800 °C 超高温火焰冲刷试验, 确定材料在 1800 °C 以上超高温服役环境下的抗氧化性能, 分析其氧化失效行为, 为 MoSi_2 涂层超高温、长时间可靠服役提供理论和试验支撑。

2 实验

2.1 MoSi_2 涂层制备

本文推力室喷管所用基体材料为航天用高温 Nb 合金 Nb521, 试样的形状如图 1 所示, 可分为 5 个特征区域: 前缘、喉部、过渡段、中部和尾部, 喷管长 80 mm, 入口内径 30 mm, 壁厚 3 mm, 在试样内表面制备 MoSi_2 涂层。涂层通过先离子镀 Mo、后包埋渗 Si 两步法制备。首先采用阴极溅射方法在喷管内表面离子镀 Mo, 参数为: 电流 160 A、电压 30 V; 然后利用真空包埋渗 Si 反应生成纯 MoSi_2 涂层, 渗 Si 温度为 1300 °C, 反应时间设置 5 h。

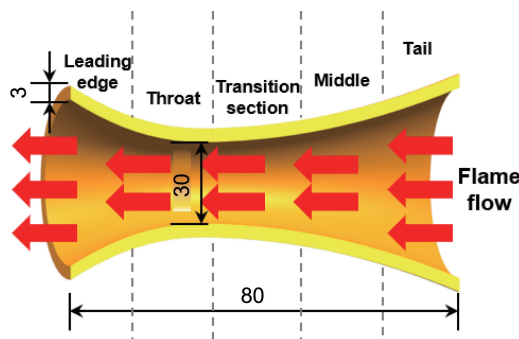


图 1 推力室喷管结构和尺寸示意图

Fig. 1 Structure and dimension diagram of the thrust chamber nozzle

2.2 高温火焰冲刷试验

对内表面镀有 MoSi_2 涂层的推力室喷管开展高温火焰冲刷试验, 其中高温燃气边界入口速度为 1 Ma, 边界入口压力为 5 MPa, 火焰燃料为甲基肼和四氧化二氮, 燃料和氧气的流量比例为 92:8。通过红外测温测得高温燃气火焰在试样喉部区域的温度达到 1800 °C, 持续冲刷试样内表面 60 min, 待试样冷却并取出。

2.3 涂层成分及结构分析

采用 X 射线衍射 (XRD, 布鲁克) 进行涂层的物相分析, X 射线衍射仪采用封闭式 X 射线管, Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA。衍射分析采用连续扫描, 扫描速度 0.1°/s, 扫描范围 20°~90°, 步长 0.02°。

使用场发射扫描电子显微镜 (SEM, 泰斯肯, 捷克) 表征 MoSi_2 涂层的微观形貌, 分别采用二次电子 (SE) 和背散射电子 (BSE) 模式观测涂层的表面微观形貌, 采用能谱元素分析 (EDS, 牛津仪器) 表征 MoSi_2 涂层元素组成及分布。

3 结果与讨论

3.1 初始 MoSi₂ 涂层截面形貌

本文制备的初始 MoSi₂ 涂层的截面形貌和 EDS 元素

面扫描结果如图 2 所示。涂层表面主要检测到 Mo 和 Si 元素, 为反应制得的致密 MoSi₂ 涂层, 其厚度大约为 40 μm。MoSi₂ 层下面还观察到一层贫 Mo 层, 为 MoSi₂ 层和 Nb 合金基体之间发生扩散形成的 NbSi₂ 层。

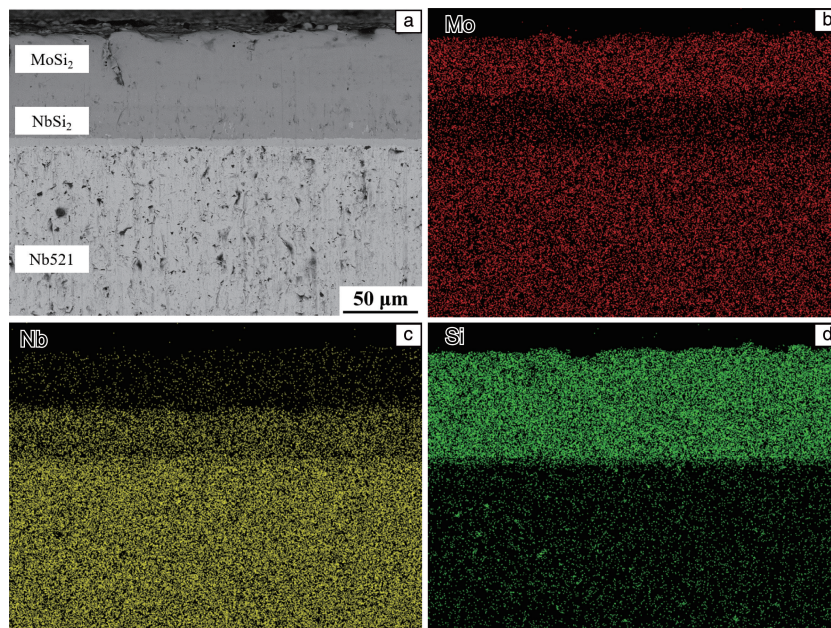


图 2 涂层截面 BSE-SEM 照片(a)和 Mo(b), Nb(c), Si(d)的 EDS 元素面扫描

Fig. 2 BSE-SEM image (a) and EDS mappings of Mo (b), Nb (c) and Si (d) of the cross section of prepared coating

3.2 推力室喷管冲刷后宏观形貌

推力室喷管经高温火焰冲刷 60 min, 其中喉部温度高达 1800 °C, 喷管经火焰冲刷后各部位的宏观形貌如图 3 所示。推力室喷管火焰冲刷试验过程中, 尾部为焰流入口, 前缘为焰流出口。喉部为推力室喷管收缩段, 相对温度最高, 整个涂层发生剥落。尾部为最大尺寸扩张区域, 经历的温度和压力相对最低, 冲刷后涂层仍保持完整。而前缘和过渡段的涂层发生部分剥落。



图 3 推力室喷管火焰冲刷试验后宏观形貌

Fig. 3 Macro morphology of the thrust chamber nozzle after the flame erosion test

3.3 涂层物相

为了确定 MoSi₂ 涂层在高温火焰长时间冲刷后的表面物相, 对涂层未完全剥落的几个部位进行了 XRD 分

析, 结果如图 4 所示。XRD 图谱显示, 在试样的前缘、过渡段、中部和尾部都只有 MoSi₂ 的物相(图 4a), 表明这几个部位的涂层在经历长时间冲刷后仍然以 MoSi₂ 物相为主。但是在 XRD 分析中只检测到 MoSi₂ 的衍射峰, 而未发现其它物相, 可能因为 MoSi₂ 的衍射峰强度过高, 而其它物相的衍射峰强度相对较弱而被淹没。以试样前缘处涂层在 $2\theta = 40^\circ \sim 45^\circ$ 范围的 XRD 衍射峰为例, 如图 4b 所示, 存在有与 α -SiO₂ 物相吻合的衍射峰, 但由于此处衍射峰强度过低, 难以仅凭 XRD 图谱进行标定, 故采用 EDS 综合分析涂层的物相成分。

3.4 推力室喷管前缘失效行为

推力室喷管前缘 MoSi₂ 涂层试验后的表面微观形貌如图 5 所示。涂层表面存在光滑和粗糙 2 种特征区域, 如图 5a 所示。整个表面主要为光滑区域, 该区域晶粒形貌特征明显, 晶粒尺寸在 20~30 μm 范围内, 且各晶粒间存在凹槽, 表明 MoSi₂ 涂层的氧化腐蚀在晶界处更为严重, 从而形成晶界裂纹。粗糙区域有大量的颗粒状氧化物, 它们生长在大晶粒表面, 颗粒状氧化物的晶粒尺寸为 1~2 μm。值得注意的是, 颗粒状氧化物并未完全覆盖大晶粒表面, 且大晶粒的表面存在氧化物颗粒剥落的痕迹, 如图 5b 和 5c 所示, 表明颗粒状氧化物与大晶粒

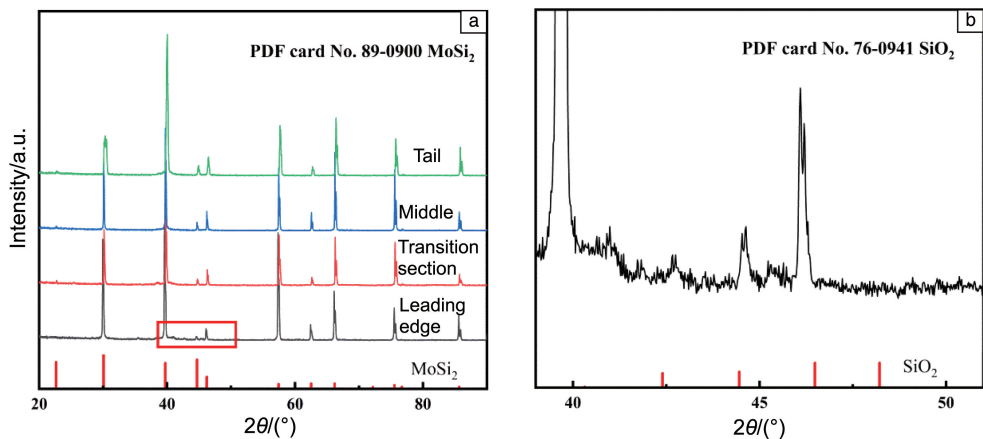


图 4 推力室喷管火焰冲刷试验后涂层 XRD 图谱: (a) 喷管不同位置处涂层的 XRD 图谱, (b) 前缘涂层的局部 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the coating of the thrust chamber nozzle after the flame erosion test: (a) XRD patterns of different areas of the nozzle, (b) magnified XRD pattern of the nozzle leading edge

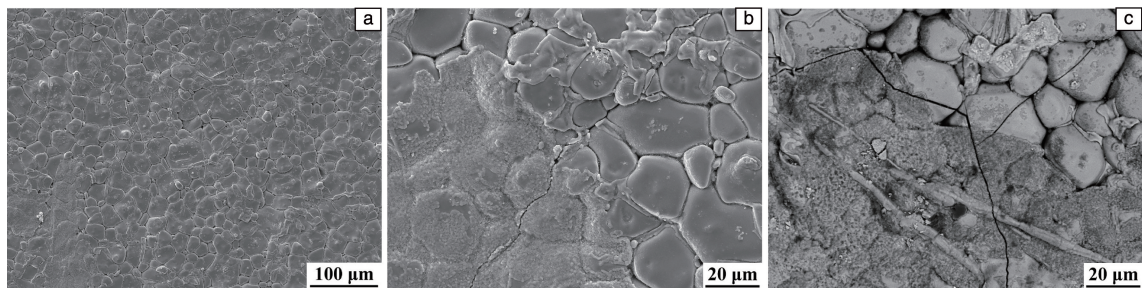


图 5 推力室喷管前缘 MoSi₂ 涂层火焰冲刷试验后表面 SEM 形貌: (a, b) SE-SEM 形貌, (c) BSE-SEM 形貌

Fig. 5 Surface SEM morphology of MoSi₂ coating on the leading edge of thrust chamber nozzle after the flame erosion test: (a, b) SE-SEM morphology, (c) BSE-SEM morphology

之间的结合强度较低,在入口速度 ≥ 1 Ma 和压力 5 MPa 的高速燃气流冲击下易于脱落。

推力室喷管前缘 MoSi₂ 涂层光滑区域和粗糙区域的 EDS 元素分析结果如表 1 和表 2 所示。光滑区域的元素组成为 O, Si, Mo, 未检测到其它元素。根据原子百分比判定,涂层光滑区域的成分组成为 SiO₂、MoSi₂ 和 Mo₅Si₃, 相对物质的量百分含量为 70%, 20% 和 10%。而图 4 的 XRD 图谱显示,该区域未检测到 SiO₂ 的衍射峰,这是由于在高温冲刷试验时氧化形成的 SiO₂ 相容易和其它杂质转变为玻璃相,且在冲刷结束后试样冷却速度较快, SiO₂ 相容易以非晶相的形式存在。根据成分分析结果推断,前缘 MoSi₂ 涂层发生了如式(1)的氧化反应^[7]:

$$5\text{MoSi}_2 + 7\text{O}_2 \rightarrow \text{Mo}_5\text{Si}_3 + 7\text{SiO}_2 \quad (1)$$

根据如图 6 所示的 Mo-Si 平衡相图^[1], MoSi₂ 会发生 Mo₅Si₃ 和 Si 的分解转变,而表面致密的 SiO₂ 可以有效阻止 MoSi₂ 的快速氧化。

如表 2 所示,图 5b 粗糙区域的主要元素包括 O, Si, Mo, Ti, Hf, 其中 O, Si 和 Mo 为涂层主要组成元素, Ti 和 Hf 元素主要来源于 Nb 合金基体,在晶界发生腐蚀后扩

散至表面。根据原子百分比,含颗粒氧化物的粗糙区域的成分组成为 SiO₂、TiO₂、HfO₂、Mo 单质,相对物质的量

表 1 图 5b 光滑区域 EDS 元素分析结果

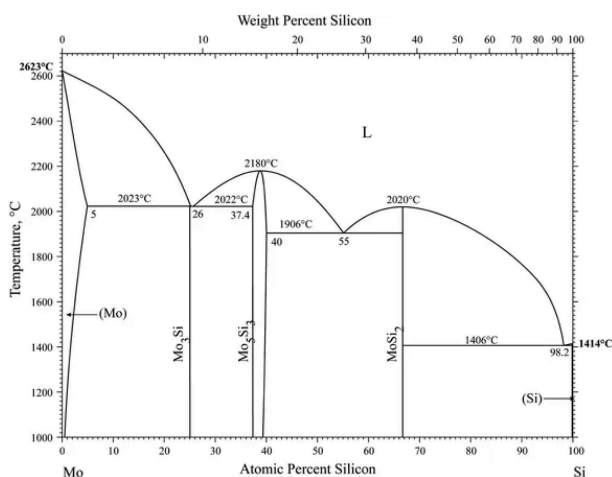
Table 1 EDS element analysis result of the smooth area in fig. 5b

Element	$\omega/\%$	at%
O	17.80	40.59
Si	30.67	39.83
Mo	51.52	19.59
Total	100.00	100.00

表 2 图 5b 粗糙区域 EDS 元素分析结果

Table 2 EDS element analysis result of the rough area in fig. 5b

Element	$\omega/\%$	at%
O	27.28	61.33
Si	16.59	21.25
Mo	16.83	6.31
Ti	5.81	4.36
Hf	33.49	6.75
Total	100.00	100.00

图6 Mo-Si 平衡相图^[1]Fig. 6 Mo-Si phase diagram^[1]

百分含量为 55%, 11%, 17% 和 16%。上述结果与 Si, Mo, Ti 和 Hf 的氧化顺序一致, Hf 和 Ti 具有大的氧亲和力, 进而优先氧化, 而 Si 比 Mo 具有更大的氧亲和力, 从而 MoSi₂ 氧化过程中转变为 SiO₂ 和 Mo 单质。继续氧化过程中, Mo 单质逐渐转变为易挥发的 MoO₃ (熔点 795 °C, 沸点 1155 °C), 从而导致疏松的颗粒状氧化物区域生成。不连续颗粒状氧化物难以阻止 MoSi₂ 涂层快速氧化。

综上, 喷管前缘 MoSi₂ 涂层在晶界处优先氧化, 形成 SiO₂ 和 MoO₃ 氧化膜, 然后 SiO₂ 氧化膜脱落和 MoO₃ 氧化膜快速挥发导致严重晶界腐蚀。此外, 由于喷管前缘服役温度高, 涂层快速氧化, 氧化膜剥落, 形成疏松的颗粒状氧化物区域。而致密的 SiO₂ 阻止了光滑区域涂层的进一步氧化。

3.5 推力室喷管喉部失效行为

喉部区域为喷管收缩段, 服役温度最高。此处涂层完全剥落, 裸露基体的表面形貌如图 7 所示, 其具有 2 种形貌特征, 分别为光滑和粗糙剥落区。如图 7a 所示, 光滑剥落区呈片层状特征, 属于典型的横向开裂断口形貌。如图 7b 所示, 粗糙剥落区表面则主要是颗粒状的氧

化产物。粗糙区的形成与 Nb 合金不耐氧化, 且 Nb 的氧化膜(如 NbO、NbO₂、Nb₂O₅)疏松易剥落一致^[2]。粗糙区域为服役早期涂层剥落失效、基体后续氧化所形成, 而光滑区是火焰冲刷试验后快速降温过程中涂层/基体热失配应力导致的横向开裂引起的。

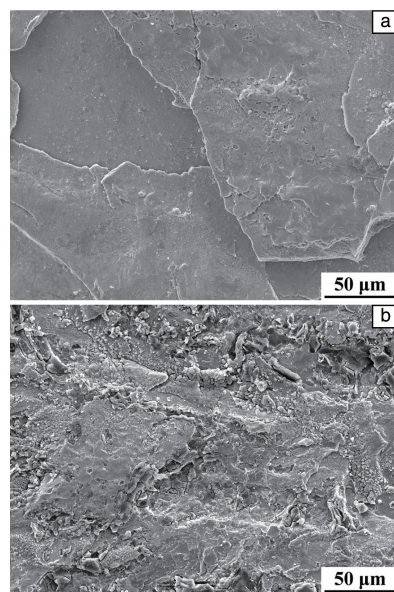


图7 推力室喷管喉部涂层剥落后基体 2 种 SE-SEM 形貌: (a) 光滑区, (b) 粗糙区

Fig. 7 SE-SEM morphologies of bare substrate of the thrust chamber nozzle throat after flame erosion test: (a) flat area, (b) rough area

推力室喷管喉部剥落后基体的 BSE-SEM 形貌如图 8 所示, 剥落区具有“田埂”状特征。其中亮色区域为光滑区域, 如图 8b 所示; 而暗色区域相对粗糙, 如图 8c 所示。“田埂”状形貌表明推力室喷管喉部 MoSi₂ 涂层部分区域在早期服役过程中发生快速腐蚀, 导致涂层下基体快速氧化。Nb 合金不耐氧化, 氧化产生的含 Nb 氧化物在冲刷环境中快速挥发, 形成疏松多孔氧化皮。在试验后快速降温过程中, 由于热失配应力驱动整个 MoSi₂ 涂层沿着 Nb 氧化物界面发生横向剥落。

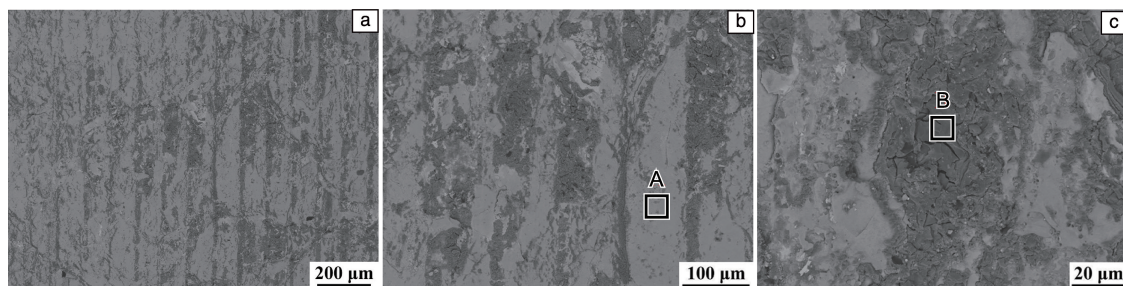


图8 推力室喷管喉部涂层剥落后基体 BSE-SEM 形貌: (a)“田埂”状形貌, (b)图 8a 表面光亮区域放大照片, (c)图 8a 表面暗色区域放大照片

Fig. 8 BSE-SEM morphology of bare substrate of the thrust chamber nozzle throat after flame erosion test: (a) ridge-like morphology, (b) magnification of the bright area in fig. 8a, (c) magnification of the dark area in fig. 8a

为了确定冲刷后裸露出来的基体的物相,进行 XRD 分析,其结果如图 9 所示。由于喉衬试样表面曲率较大,XRD 谱中各个衍射峰有可能发生偏转,为了更准确地标定试样的物相,还进行了 EDS 分析。对图 8b 和 8c 中所标示的区域进行 EDS 元素分析,结果分别如表 3 和表 4 所示。图 8b 中 A 区域主要由 O, Nb 和 Si 组成,除了 Nb 基体外,光滑区域还有 Nb 的复合氧化物和 SiO₂。图 8c 中 B 区域元素主要包括 O, Nb, Si 和 Mo,表明物相组成除 Nb 基体、Nb 的复合氧化物以及 SiO₂ 外,还存在有 MoSi₂。

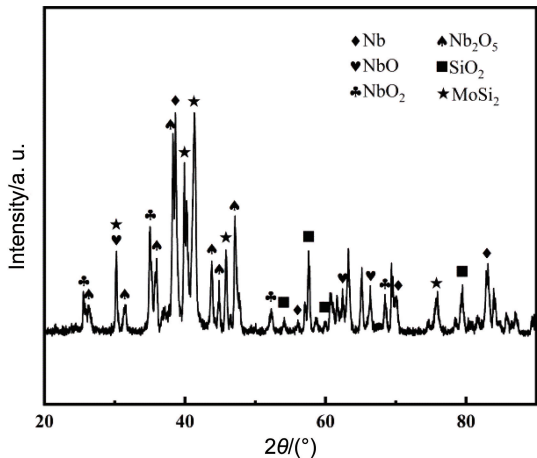


图 9 推力室喷管喉部火焰冲刷试验后裸露基体 XRD 图谱
Fig. 9 XRD pattern of bare substrate on the throat of thrust chamber nozzle after flame erosion test

表 3 图 8b 中 A 区域 EDS 元素分析结果
Table 3 EDS element analysis result of A area in fig. 8b

Element	$\omega/\%$	at%
O	26.39	58.90
Nb	59.19	22.76
Si	14.42	18.34
Total	100.00	100.00

表 4 图 8c 中 B 区域 EDS 元素分析结果
Table 4 EDS element analysis result of B area in fig. 8c

Element	$\omega/\%$	at%
O	11.62	35.05
Nb	41.19	21.40
Si	16.29	28.00
Mo	30.90	15.55
Total	100.00	100.00

推力室喷管喉部火焰冲刷试验后涂层残留区的倾斜微观形貌如图 10 所示。剥落区附近残留涂层存在网状、贯穿性、大尺度的纵向裂纹,如图 10a 所示。纵向裂纹宽度在微米数量级,主要来源于相同尺度的腐蚀晶界的合并,如图 10c 所示。在超高温($\geq 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$)、富氧(氧含量 92%)环境中,微米量级宽度的晶界沟作为氧气短路通道,导致高温 Nb 合金基体快速氧化,氧化膜生长引起的体积膨胀导致抗氧化防护涂层与基体间产生初始横向裂纹和氧化膜/基体的弱结合界面。最终,在热冲击载荷作用下,膜/基体系的热膨胀失配应力导致涂层块状剥落。值得注意的是,大晶粒表面很少有颗粒状 SiO₂ 氧化物残留,表明在超高速超高温燃气冲刷条件下,MoSi₂ 涂层表面难以形成连续、致密、与涂层结合良好的 SiO₂ 氧化膜。

综上所述,超高温下推力室喷管喉部 MoSi₂ 涂层晶界处发生快速氧化和腐蚀,形成贯穿性晶界沟,作为氧气短路通道,导致高温 Nb 合金基体快速氧化,氧化膜生长引起的体积膨胀导致 MoSi₂ 涂层与基体间产生初始横向裂纹。贯穿晶界沟连接和合并形成网状、贯穿性、大尺度的纵向裂纹。在热冲击载荷作用下,膜/基体系的热失配应力导致 MoSi₂ 涂层的块状剥落。

未来超高温 MoSi₂ 涂层的主要发展方向为:如何通过元素添加^[17]或成分调节^[22, 23]实现 MoSi₂ 涂层的晶界强化,避免在晶界超高温服役中快速氧化腐蚀。同时,开展协同强化设计,在减少 MoSi₂ 涂层晶界数量的同时提

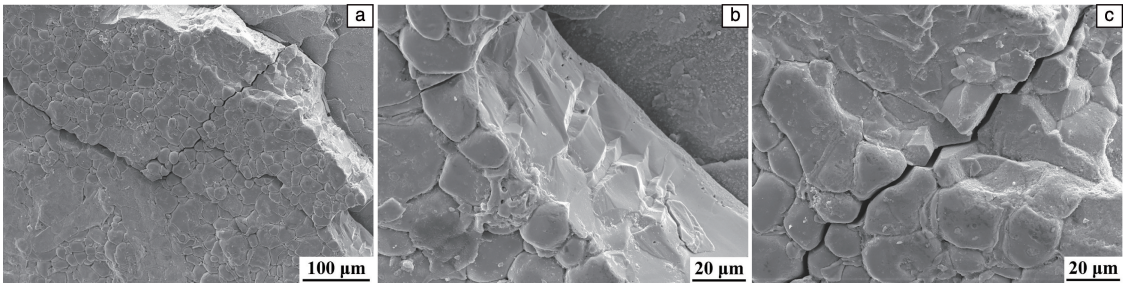


图 10 推力室喷管喉部火焰冲刷试验后残留区涂层形貌:(a)网状纵向裂纹,(b)残留涂层断面,(c)贯穿纵向裂纹
Fig. 10 Morphology of residual MoSi₂ coating on the throat of thrust chamber nozzle after flame erosion test: (a) net-like crack, (b) fracture surface, (c) vertical crack

高体系的断裂韧性。还有就是, 如何避免超高温 MoSi₂ 涂层中大尺度纵向裂纹的生成及合并。

3.6 推力室喷管过渡段失效行为

在冲刷过程中, 推力室喷管过渡段的温度仅次于喉部温度, 涂层失效程度也仅次于喉部区域。推力室喷管过渡段 MoSi₂ 涂层残留区的微观形貌如图 11 所示。过渡段涂层受焰流影响, 呈现“田埂”状形貌, 如图 11a 所示。与喷管前缘的涂层光滑表面不同, 过渡段涂层表面存在

大量的粗糙颗粒状氧化皮, 呈间歇性分布, 如图 11b 所示。其次, 涂层存在贯穿性、大尺度的表面裂纹, 如图 11c 所示。表面裂纹的宽度在微米量级, 作为气体短路通道, 导致基体快速氧化, 从而导致 MoSi₂ 涂层局部剥落。此外, 晶界处由于被氧化腐蚀出现明显的晶界裂纹, 晶界腐蚀裂纹合并形成大尺度的表面裂纹。另外, 涂层表面有相当一部分氧化皮从大晶粒表面脱落, 如图 11d 所示。

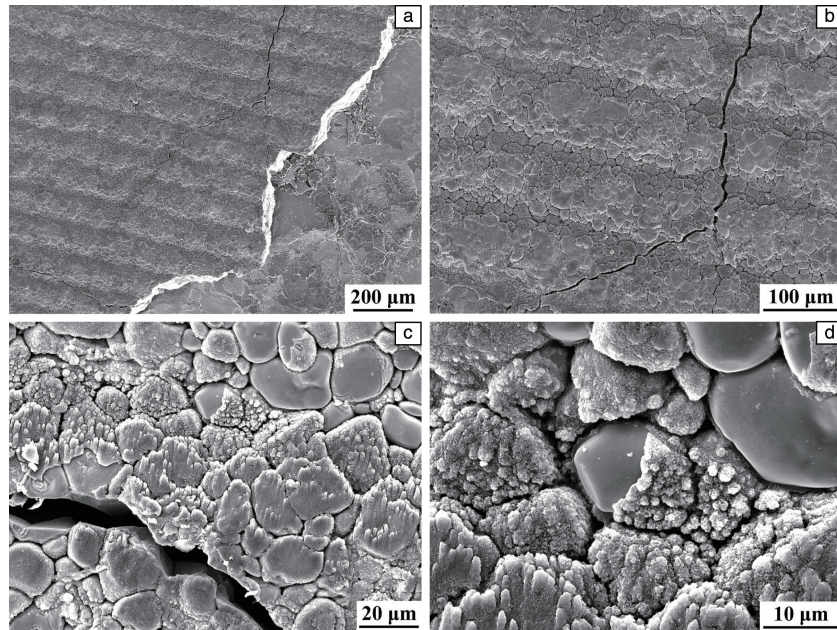


图 11 推力室喷管过渡段火焰冲刷试验后残留涂层形貌: (a) “田埂”状形貌, (b) 粗糙颗粒状氧化皮, (c) 贯穿性表面裂纹, (d) 部分氧化皮脱落

Fig. 11 Surface morphology of residual MoSi₂ coating on the transition section of thrust chamber nozzle after flame erosion test: (a) ridge-like overall morphology, (b) rough oxide layer, (c) through-wall crack, (d) partially spallation of the oxide layer

图 11d 中粗糙颗粒氧化物区域的 EDS 元素分析结果 (表 5) 显示, 主要元素为 O, Si 和 Mo, 未检测到其它元素。由原子百分比得出粗糙颗粒氧化物区域的成分组成为 SiO₂、MoO₃ 和 Mo, 其相对物质的量百分含量为 57%, 40% 和 3%。MoO₃ 表明冷却过程中疏松氧化皮内部发生二次氧化。图 11d 中氧化皮脱落后显露的涂层区域具有光滑的表面, 该区域的元素组成为 O, Si 和 Mo, 未检测到其它元素, 如表 6 所示。由原子百分比得出光滑区域的成分组成为 SiO₂、MoSi₂ 和 Mo₅Si₃, 相对物质的量百分含量为 70%, 20% 和 10%, 其中 Mo₅Si₃ 来源于氧化反应(式(1))。

根据以上分析, 可以确定喷管过渡区域涂层的失效机理如下: MoSi₂ 涂层在高温冲刷条件下, 晶界优先发生快速氧化腐蚀, 晶界裂纹合并形成贯穿性的、大尺度表面裂纹, 成为外部高温气体的快速扩散通路, 使局部的基体发生快速的氧化, 并导致部分涂层脱落。

表 5 图 11d 粗糙区域 EDS 元素分析结果

Table 5 EDS element analysis result of the rough area in fig. 11d

Element	$\omega/\%$	at%
O	36.25	67.04
Si	17.86	18.81
Mo	45.89	14.15
Total	100.00	100.00

表 6 图 11d 光滑区域 EDS 元素分析结果

Table 6 EDS element analysis result of the smooth area in fig. 11d

Element	$\omega/\%$	at%
O	18.92	42.56
Si	29.82	38.21
Mo	51.26	19.23
Total	100.00	100.00

3.7 推力室喷管中部失效行为

推力室喷管中部 MoSi_2 涂层试验后的微观形貌如图 12 所示。与过渡段“田埂”形貌不同，中段涂层区域大部分比较致密，部分区域存在有离散的纵向裂纹和沿着“田埂”分布的裂纹，分别如图 12a 和 12b 所示。与推力室喷管前缘、喉部和过渡段相比，中部 MoSi_2 涂层区域没有发现大尺度粗糙晶粒，也没有明显的晶界腐蚀裂

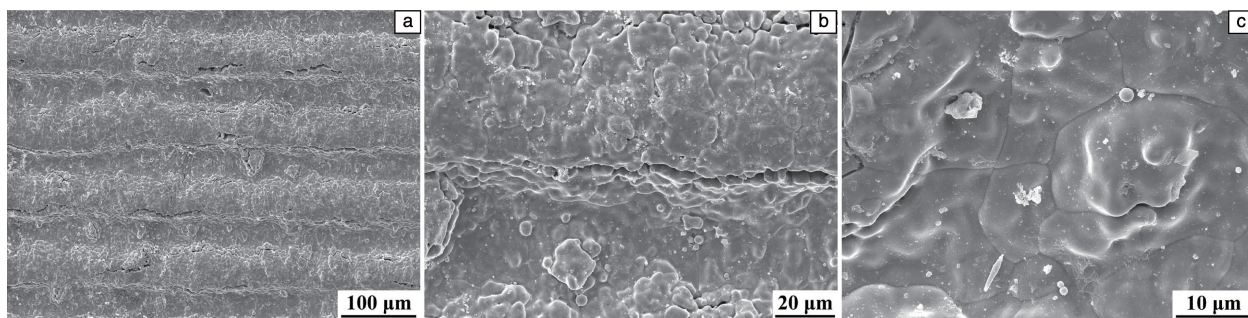


图 12 推力室喷管中部 MoSi_2 涂层试验后 SE-SEM 形貌: (a) 离散纵向裂纹, (b) 凸起边沿纵向裂纹, (c) 氧化膜晶界

Fig. 12 Surface SE-SEM morphology of the MoSi_2 coating on the middle of the thrust chamber nozzle after flame erosion test: (a) discrete cracks, (b) edge cracks, (c) grain boundary of oxide film

由于推力室喷管中部区域的工作温度和压力较低，该区域涂层的损伤较小，晶界处没有明显的晶界裂纹产生。此外，由于 SiO_2 玻璃相的出现，涂层的损伤进一步减小。但是在部分区域，存在沿着“田埂”分布的短粗状表面裂纹，成为加速涂层腐蚀的快速通道，但整个区域未出现剥落。

3.8 推力室喷管尾部失效行为

推力室喷管的尾部为焰流入口，此处为拉瓦尔喷管的最大尺寸扩张段，相对温度最低，涂层完整性最好，试验后涂层的微观形貌如图 13 所示。尾部区域没有明显的“田埂”组织特征，也没有显著的晶界腐蚀特征。结合图 3 所示的宏观形貌，可知尾部涂层区域可能生成了 SiO_2 非晶玻璃相，玻璃相 SiO_2 有效阻止了晶界处的腐蚀，与尾部区域火焰温度和压力最低一致。该区域涂层只存在少量细长裂纹，如图 13b 所示，表明推力室喷管尾部 MoSi_2 涂层在服役过程中未出现大面积失效行为。

3.9 推力室喷管损伤机理

图 14 对比了推力室喷管在高温火焰冲刷试验后各个区域的表面形貌，结合前述分析，可知试样的前缘区域主要以晶界处的腐蚀为主；而喉部的涂层由于环境最恶劣而发生剥落，露出裸露的基体；过渡段的涂层表面有网状分布的裂纹，成为外部气体的快速通道而导致涂层的失效；而中部区域涂层表面只有少量的裂纹；尾部由于火焰温度最低，涂层表面最为完整。图 15 所示为推力

室喷管不同部位 MoSi_2 涂层的损伤行为总结。其中，应力驱动下的涂层开裂和剥落，尤其是喷管喉部处的涂层剥落和过渡段处网状贯穿性纵向裂纹，是制约推力室喷管长时服役的核心因素。

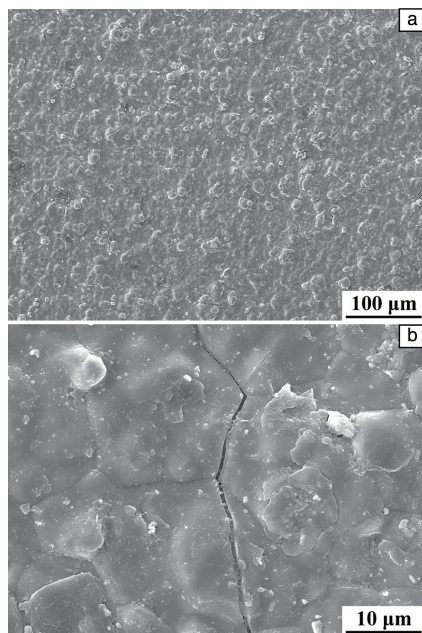


图 13 推力室喷管尾部 MoSi_2 涂层试验后 SE-SEM 形貌: (a) 较完整表面, (b) 少量沿晶裂纹

Fig. 13 Surface SE-SEM morphology of the MoSi_2 coating on the tail of the thrust chamber nozzle after flame erosion test: (a) basically intact coating, (b) few intergranular cracks

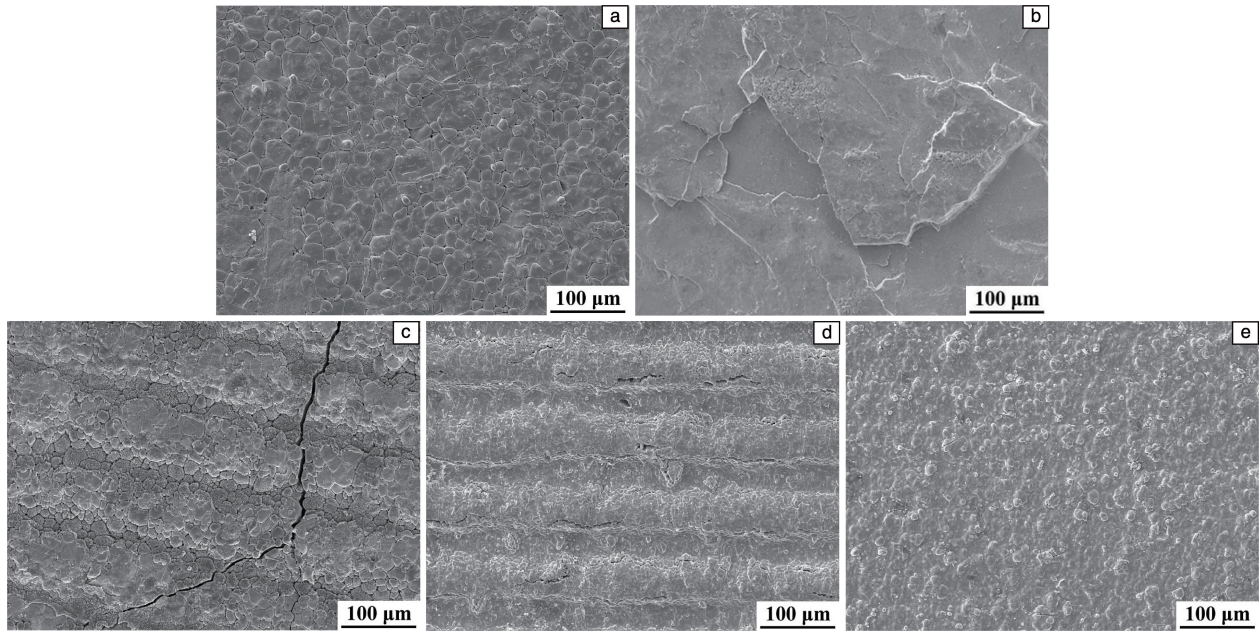


图 14 推力室喷管高温火焰冲刷后各个区域表面形貌: (a)前缘, (b)喉部, (c)过渡段, (d)中部, (e)尾部

Fig. 14 Surface morphologies of different areas of thrust chamber nozzle after flame erosion test: (a) leading edge, (b) the throat, (c) the transition section, (d) the middle, (e) the tail

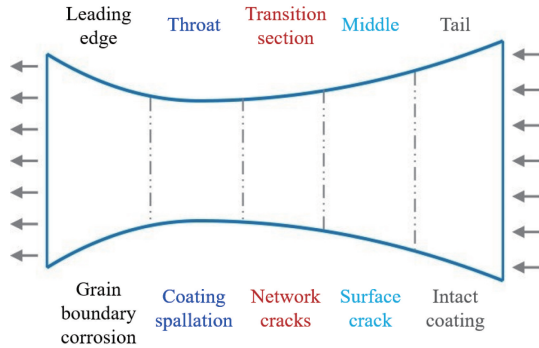


图 15 推力室喷管高温火焰冲刷后损伤总结

Fig. 15 Damage summary diagram of thrust chamber nozzle after flame erosion test

推力室喷管的主要失效机理如图 16 所示。首先, 超高温下 MoSi₂ 涂层晶界发生快速氧化和腐蚀, 产生晶界腐蚀, 晶界腐蚀进一步加深形成表面裂纹。然后, 在热冲击载荷作用下, 表面裂纹扩展合并形成网状裂纹, 将 MoSi₂ 涂层分割成岛状区域。最后, 后续热冲击载荷应力导致岛状区域 MoSi₂ 涂层发生剥落失效。

基于线弹性断裂力学理论, 表面裂纹扩展的稳态断裂能量表达式为式(2):

$$G_{sc} = \frac{1}{2} \frac{\sigma^2 h}{E_f} \pi g \left(\alpha, \beta, \frac{a}{h} \right) \quad (2)$$

式中, σ 、 \bar{E}_f 、 h 、 a 和 g 分别为外加载荷、薄膜弹性模量、薄膜厚度、晶界腐蚀深度和函数符号, α 和 β 为异

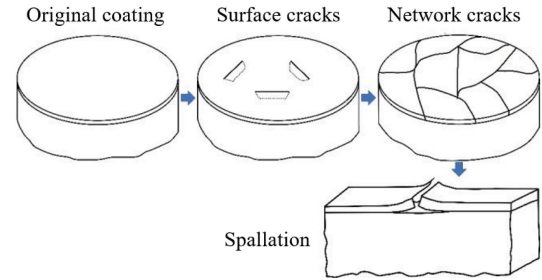


图 16 推力室喷管超高温冲刷剥落失效的形成过程示意图

Fig. 16 Schematic diagram of coating spallation process of thrust chamber nozzle in flame erosion test

材参数, 分别与薄膜和基体的弹性模量的差值及泊松比的差值相关。式(2)中通过 a 和 h 的比值来表示涂层晶界腐蚀的程度, 由此可得随着涂层晶界腐蚀程度增加, 涂层表面裂纹扩展无量纲断裂能量释放率的变化情况, 如图 17a 所示。涂层剥落过程的断裂能量释放率(G_{ss})可用式(3)表述:

$$G_{ss} = \frac{1}{2} \frac{\sigma^2 h}{E_f} \pi f \left(\alpha, \beta, \frac{d}{h} \right) \quad (3)$$

式中, d 和 f 分别为横向剥落尺寸和函数符号。式(3)中通过 d 和 h 的比值描述涂层横向剥落的程度, 随着剥落宽度增加, 横向剥落的无量纲断裂能量释放率变化曲线如图 17b 所示。当断裂能量释放率超过膜/基界面的断裂阻力时, 涂层发生剥落。膜/基界面的断裂阻力主要与膜/基界面结合有关。

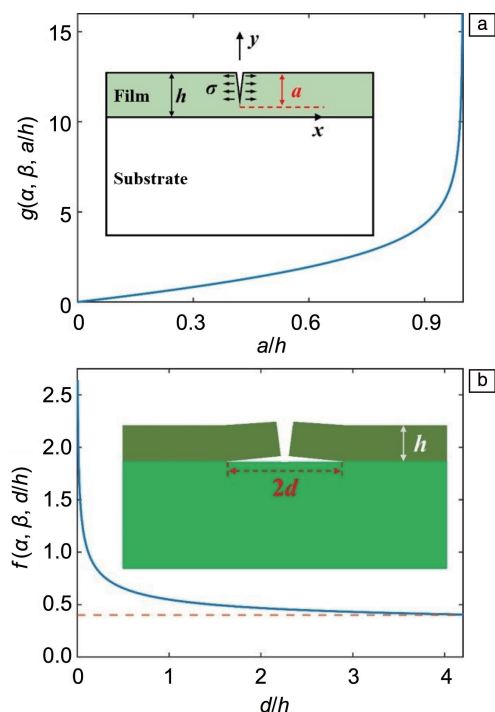


图 17 MoSi₂ 涂层表面裂纹扩展(a)和横向剥落(b)时断裂能量释放率变化曲线

Fig. 17 Energy release rate variation curves for fracture of MoSi₂ coating: (a) cracks propagation, (b) coating spallation

由于 MoSi₂ 涂层的弹性模量(450 GPa)远大于 Nb 合金基体的弹性模量(105 GPa),使得涂层表面裂纹扩展驱动力随着晶界腐蚀深度增加而快速增加,即表面裂纹扩展具有自加速趋势,也表现为随着裂纹扩展,涂层的断裂能量释放率增加速度加快,如图 17a 所示。当表面裂纹到达膜/基界面时,涂层存在大的横向开裂趋势。当横向剥落宽度达到薄膜厚度的 4 倍时,横向开裂能量释放率趋于稳定,如图 17b 所示。当稳态断裂能量释放率超过膜/基界面的断裂阻力时,涂层发生块状剥落。

超高温火焰冲刷测试过程中,推力室喷管喉部 MoSi₂ 涂层发生快速晶界腐蚀,形成高密度表面裂纹,表面裂纹快速合并形成网状裂纹。同时,表面裂纹作为氧气短路通道,导致 Nb 基高温合金基体快速氧化,极大降低膜/基界面断裂韧性,导致在后续热冲击载荷作用下发生整个涂层剥落。而在推力室喷管中部,由于火焰温度较低,MoSi₂ 涂层晶界腐蚀较轻,未形成高密度表面裂纹,同时,归因于涂层/基体界面较高的断裂韧性,后续热冲击载荷主要通过表面裂纹扩展释放。在推力室喷管尾部,由于温度最低,MoSi₂ 涂层表面形成了高流动性连续的非晶 SiO₂ 氧化膜,抑制了晶界腐蚀,后续热冲击载荷主要通过表面裂纹生成释放。

4 结 论

推力室喷管 MoSi₂ 涂层在高温火焰冲刷试验时喉部位置温度高达 1800 ℃,冲蚀后的涂层失效形貌可分为 5 个特征区域,分别为前缘、喉部、过渡段、中部和尾部,其中喉部处整个涂层剥落,尾部涂层仍保持完整。推力室喷管前缘、喉部和过渡段的主要失效形式为:超高温下 MoSi₂ 涂层晶界发生快速氧化和腐蚀,导致晶界裂纹形成,晶界裂纹相互连接合并形成网状、贯穿性、大尺度的裂纹,将 MoSi₂ 涂层分割成岛状区域。在热冲击载荷作用下,氧化膜/基体热失配应力导致岛状区域 MoSi₂ 涂层发生剥落失效。推力室喷管中部存在沿着“田埂”分布的表面裂纹,但是总体损伤较小,而推力室喷管尾部表面形成了连续的、流动性的非晶 SiO₂ 氧化膜,保障了涂层完整性。

参考文献 References

- [1] OKAMOTO H. Journal of Phase Equilibria and Diffusion[J], 2011, 32(2): 176.
- [2] 邢开源,汪欣,李争显,等. 材料保护[J], 2018, 51(12): 104-111.
XING K Y, WANG X, LI Z X, *et al.* Materials Protection[J], 2018, 51(12): 104-111.
- [3] 李争显,张欣,黄春良. 材料保护[J], 2011, 44(1): 42-45.
LI Z X, ZHANG X, HUANG C L. Materials Protection[J], 2011, 44(1): 42-45.
- [4] 蔡圳阳,沈鸿泰,刘赛男,等. 中国有色金属学报[J], 2020, 30(9): 1991-2010.
CAI Z Y, SHEN H T, LIU S N, *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2020, 30(9): 1991-2010.
- [5] 倪立勇,杨震晓,马康智,等. 热喷涂技术[J], 2020, 12(3): 70-75.
NI L Y, YANG Z X, MA K Z, *et al.* Thermal Spray Technique[J], 2020, 12(3): 70-75.
- [6] 刘艳明,贾新碌,张依偲,等. 中国材料进展[J], 2023, 42(9): 699-721.
LIU Y M, JIA X L, ZHANG Y S, *et al.* Materials China[J], 2023, 42(9): 699-721.
- [7] SHARIF A. Journal of Materials Science[J], 2010, 45: 865-870.
- [8] 张绪虎,徐方涛,贾中华,等. 中国材料进展[J], 2013, 32(4): 203-210.
ZHANG X H, XU F T, JIA Z H, *et al.* Materials China[J], 2013, 32(4): 203-210.
- [9] 张平,柯凯旋,陈成龙,等. 稀有金属材料与工程[J], 2022, 51(3): 997-1002.
ZHANG P, KE K X, CHEN C L, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2022, 51(3): 997-1002.

- [10] 孙佳, 王玉, 付前刚. 中国材料进展[J], 2018, 37(10): 817-825.
SUN J, WANG Y, FU Q G. Materials China[J], 2018, 37(10): 817-825.
- [11] 颜建辉, 张志, 徐红梅, 等. 热加工工艺[J], 2014, 43(8): 171-174.
YAN J H, ZHANG Z, XU H M, *et al.* Hot Working Technology[J], 2014, 43(8): 171-174.
- [12] WEN S H, ZHOU C G, SHA J B. Surface & Coatings Technology[J], 2018, 352: 320-329.
- [13] YAN J H, WANG Y, LIU L F, *et al.* Applied Surface Science[J], 2014, 320: 791-797.
- [14] YAO D Z, GONG W Y, ZHOU C G. Corrosion Science[J], 2010, 52(8): 2603-2611.
- [15] 江莞, 赵世柯, 王刚. 无机材料学报[J], 2001, 16(4): 577-585.
JIANG W, ZHAO S K, WANG G. Journal of Inorganic Materials[J], 2001, 16(4): 577-585.
- [16] 刘伟, 曹俊, 朱鹏飞, 等. 材料保护[J], 2018, 51(10): 101-108.
LIU W, CAO J, ZHU P F, *et al.* Materials Protection[J], 2018, 51(10): 101-108.
- [17] 杨英, 毛绍宝, 巫业栋, 等. 中国表面工程[J], 2020, 33(3): 152-159.
YANG Y, MAO S B, WU Y D, *et al.* China Surface Engineering[J], 2020, 33(3): 152-159.
- [18] 田晓东, 郭喜平, 尹忠奇, 等. 材料热处理学报[J], 2014, 35(8): 171-175.
TIAN X D, GUO X P, YIN Z Q, *et al.* Transactions of Materials and Heat Treatment[J], 2014, 35(8): 171-175.
- [19] HEBSUR M G. Materials Science and Engineering A[J], 1999, 261: 24-37.
- [20] 颜世宇, 曹亚萍, 张智涛, 等. 稀有金属与硬质合金[J], 2018, 46(1): 27-32.
YAN S Y, CAO Y P, ZHANG Z T, *et al.* Rare Metals and Cemented Carbides[J], 2018, 46(1): 27-32.
- [21] 肖来荣, 张贝, 蔡圳阳, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2018, 47(11): 3387-3392.
XIAO L R, ZHANG B, CAI Z Y, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2018, 47(11): 3387-3392.
- [22] LIU S, SHEN H, XU J, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2021, 81: 117-122.
- [23] ZHANG M, REN X, ZHANG M, *et al.* Journal of Advanced Ceramics[J], 2021, 10(5): 1011-1024.

(编辑 惠 琼)