

Ta 合金高温防护涂层研究

Study on High Temperature Protection Coating for Ta-base Alloy

王 禹, 胡行方 (中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

WANG Yu, HU Xing-fang

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

摘要: 使用料浆熔烧工艺在 Ta-10W 合金表面制备了 Si-Cr-Ti-W 系统的硅化物涂层。分析认为, 涂层由二硅化物和硅基共熔体组成。在结构上由外表面保护膜、主体层以及界面内层三部分构成。保护膜在高温下阻止氧向基体的浸渗, 减少与硅的化学反应, 使主体层保持较高的硅含量。内层有助于释放涂层积聚的内应力, 保持良好的界面结合。高温性能测试结果表明, 在 1800 °C 高温下抗氧化寿命超过 2.5h, 使该温度到室温的热循环达 80 次。

关键词: Ta 基合金; 硅化物涂层; 高温抗氧化性; 抗热震性

中图分类号: TG174.453 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2001) 10-0003-02

Abstract: In this paper, diffusion silicide coating of the Si-Cr-Ti-W system was developed by use of slurry fusion process. According to analysis of composition and microstructure, coating consist of disilicides and silicon-base eutectic. And its microstructure is formed of outside protective film, main layer and inner layer at boundary of substrate and coating. The protective film stops the inward diffusion of oxygen and the reaction with Si, resulting in a high Si content which serves to supply the SiO₂ growth on coating surface. While the inner layer helps to release the internal stress in coating. Experimental results of high temperature property show that service life exceeds 2.5 hours at 1800 °C when coating is exposed to oxidizing environments, and with 80 times in cyclic oxidation life in air from 1800 °C to room temperature.

Key words: Ta-base alloy; silicide coating; high temperature oxidation resistance; temperature shock resistance

目前 490N 卫星姿控发动机采用加涂层的 Ta-10W 合金推力室。其工作寿命取决于涂层的使用温度和高温工作的可靠性, 涂层成份不同, 其高温性能差别很大。研究表明^[1], 难熔金属最有效的保护涂层是硅化物系统。衡量这类涂层高温性能的重要技术指标是静态大气高温抗氧化性能以及抗热震性能, 特别在热震条件下, 涂层容易产生开裂, 在这些缺陷处易产生局部高温而超过材料熔点和蒸发点, 从而使材料迅速失效。但现在使用的 Ta-10W 合金推力使硅化物涂层在 1800 °C 下的使用寿命为 30min, 1800 °C 到室温的热震仅为 15 次, 在高温高速腐蚀气体的实际使用环境不足 700s 就出现涂层剥落现象, 难以满足涂层耐高温、高速腐蚀燃气冲刷的性能要求。因此迫切需要在此基础上改进涂层工艺和涂层的成份, 进一步发挥硅化物涂层的保护能力, 提高它的高温静态工作寿命和抗热震寿命, 将 Ta-10W 合金硅化物涂层在 1800 °C 的使用寿命推向极限, 满足涂层高温长寿命的使用要求。本工作就此进行研究。

1 试验内容

1.1 涂层制备

涂层底材选用 Ta-10W 合金, 试样尺寸为 70 mm × 6 mm × 1mm, 涂前进行酸洗、水洗、烘干的预处理。涂层料浆是金属粉混合物, 将 320 目的 Ti-Cr-Si 合金粉和 W 粉按重量百分比混合, 加入适当比例的有机硅树脂醇和二甲苯, 经研磨制备成粘稠悬浮料浆。采用浸渍涂覆工艺, 在化学处理过的试样表面涂覆一层厚度均匀的料浆涂层 (250 ~ 280 μm), 然后自然干燥。在专用真空炉内 (0.13 ~ 0.013 Pa) 按熔烧工艺熔烧, 制备成涂层试样 (100 μm)。

1.2 测试与分析方法

在专用抗氧化试验设备上用内热法对改性涂层做 1800 °C 大气静态抗氧化及热震试验, 温度监测使用 WGS-01 型精密光学温度计, 在显微镜内观察到涂层表面产生黑斑时, 判定为涂层失效。用日本产 NEOPHOT 21 型金相显微镜下观察涂层结构与形貌。

利用 X-Ray 能量色散谱 EDAS 以及 RAX-10 型衍射仪分析涂层组成, 使用 EPMA-8705QH₂, TN-5502N 型电子探针分析涂层断面成份及涂层表面元素分布。

2 结果与讨论

Ti, Cr, W 改性的硅化物涂层在 1800 的抗氧化性和抗热震性能如表 1 所示。

表 1 1800 硅化物涂层的抗氧化性和抗热震性

Table 1 Protective behavior of silicide coating on Ta-base alloy

试验温度/	静态高温抗氧化寿命/min	抗热震性
1800	140 ~ 180	78 ~ 81

从表 1 可知, 与目前 Ta-10W 合金硅化物涂层在 1800 的性能相比, 其高温性能得到很大改善, 这与氧化过程中涂层组织结构变化密切相关。

涂层氧化后破坏部位如图 1 所示, 其表面形貌如图 2 所示。

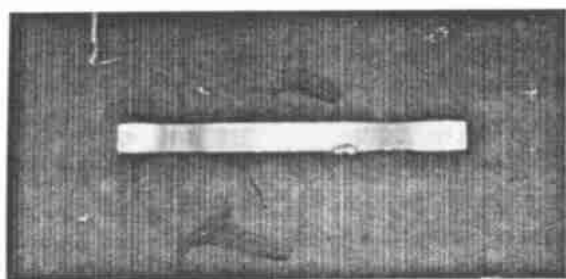


图 1 涂层氧化后的破坏部位

Fig. 1 Failure of coating during oxidation at 1800

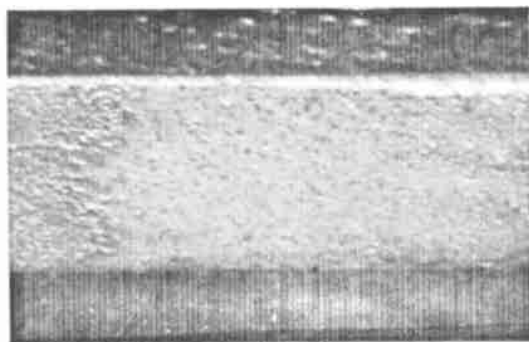


图 2 涂层氧化后的表面形貌

Fig. 2 Surface morphology of coating after oxidation at 1800

图 1 显示了涂层的氧化破坏部位在试样的中部区内, 这一区域温度为 1800, 因此失效时的涂层寿

命是实际使用寿命。观察高温区的表面, 形成一层光亮的玻璃膜。分析表明, 涂层的表面是含 Ti, Cr 的玻璃态氧化物 SiO₂。众所周知, 玻璃膜对氧的浸渗扩散具有很好的阻挡作用, 防止涂层中的硅快速氧化, 降低消耗。表 2 是涂层氧化前后的平均硅含量。

表 2 氧化前后涂层主体中硅含量的定量分析

Table 2 Quantitative analysis of Si concentration in main layer before and after oxidation test (wt%)

原始涂层	氧化后的涂层
35, 38 ~ 35, 46	23, 26 ~ 24, 46

数据表明, 原始涂层氧化后的平均硅含量在 23 ~ 24.5wt%, 表明在高温氧化时涂层中保持了较高的硅含量, 它可以持续供给表面形成 SiO₂ 玻璃膜所需的硅。而正是这种玻璃态氧化物层在高温下连续不断的形成, 显著延长了涂层的高温抗氧化寿命。

图 3 是 Ta-10W 合金硅化物涂层氧化后的断面, 它由外层、涂层主体和内层组成。



图 3 氧化后涂层横断面的金相结构

Fig. 3 The microstructure of coating after oxidation at 1800

外层是以 SiO₂ 为主的玻璃态氧化物, 与玻璃膜的成份分析一致。主体层为硅化物 (Ti, Cr, Ta, W) Si₂ 和少量 (Ti, Cr, Ta, W)₅Si₃ 的混合物, 内层是 Ti, Cr, Ta, W 的低硅化物 M₅Si₃, 其中紧靠基体的是很薄的 Ta₅Si₃。

涂层氧化过程中存在二硅化物的分解:



释放出的 Si 同时向涂层表面以及基体方向扩散。向表面扩散形成玻璃态 SiO₂ 保护膜, 而向基体方向扩散时, 在涂层主体与基体之间形成低硅化物 (M₅Si₃), 使内层增厚。当硅扩散到基体时, 与 Ta 反应生成 Ta₅Si₃, 薄的 Ta₅Si₃ 层说明涂层中硅化物分解

(下转第 38 页)

的粘结相存在。

应用上述反应模型,可以解释 70wt% Fe-24Ti-6C 体系的涂层形貌(见图 5)。从图 5 中可以看出,有一些 Fe 相(白色区域)被(TiC+ Fe)区(灰黑色区域)包围。图 5b 中标注为 A 区域的能谱分析,Fe 的含量高达 97.93wt%,因此可以认为 A 为纯铁区。同时从图 5a 中发现,白色铁相无棱角,十分圆化,这是正在熔化的表现。这说明,由于此时铁含量高达 70wt%,而喷涂过程又非常短暂,反应放热来不及及熔化额外加入的铁,因此造成大量纯铁相留在涂层中。

4 结论

(1) 用钛铁、石墨和铁粉为原料,利用反应火焰喷涂技术制备 TiC-Fe 涂层过程中,反应组元钛铁首先发生熔化,C、Ti 原子在液相中发生 SHS 放热反应,迅速生成 TiC。在随后的过程中,额外加入的纯铁在氧乙炔火焰及 SHS 反应放热的作用下发生熔化,最终与钛铁中的铁融合在一起,成为 TiC-Fe 材料中的粘结相。因此钛铁中的铁和额外加入的纯铁在喷涂过程中的作用不同。前者主要用于降低体系的点火温度;后者则主要用于吸收反应放热,以消除(或减缓)已合成 TiC 的氧化过程。

(2) Fe 含量对涂层的显微结构影响非常大。Fe 含量过高会使涂层中富 TiC 片层的显微硬度显著降低;过低则涂层中含有大量氧化物。

参考文献

- [1] 刘长松,刘永合,殷声.反应火焰喷涂合成 TiC-Fe 涂层的热力学分析[J].金属学报,2000,36(1):62.
- [2] Liu Changsong, Huang Jihua, Yin Sheng. The study on flame spray synthesis TiC-Fe coatings[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, (3), 405-407.
- [3] Liu Changsong, Huang Jihua, Yin Sheng. A New Process for the Fine ceramic-containing Composite Coatings: Flame Spray Synthesis [J]. J Uni Sci Technol Beijing, 2000, 7(3): 214.
- [4] 刘长松,黄继华,殷声.反应火焰喷涂 TiC-Fe 涂层的反应机理[J].北京科技大学学报,2000,(3).
- [5] 刘长松,刘永合,殷声.输入焓对火焰喷涂合成 TiC-Fe 涂层的影响[J].金属学报,2000,(11):1209.
- [6] 殷声.燃烧化学与化学合成[M].见:燃烧合成,北京:冶金工业出版社,1999:112.
- [7] Saidi A, Chrysanthou A, Wood J V, et al. Characteristic of the combustion synthesis of TiC and F-TiC composites[J]. J Mater Sci, 1994, 29: 4993.
- [8] 李树堂编.晶体 X 射线衍射学[M].北京:冶金工业出版社,1990:154.
- [9] Cliche G, Dallaire S. Synthesis and deposition of TiC-Fe coatings by plasma spraying [J]. Surf Coat Technol, 1991, 46: 199.

- [10] 鲍明远,孟凡吉.氧乙炔火焰粉末喷涂和喷焊[M].北京:机械工业出版社,1993:94.
- [11] 楚建新.热喷涂镍铝放热反应[J].粉末冶金技术,1987,5(3):147.
- [12] Cliche G, Dallaire S. Synthesis of TiC and (Ti, W)C in solvent metals [J]. Mater Sci Eng, 1991, A 148: 319.

基金项目:国家 863 计划资助项目:715-009-0130

收稿日期:2001-01-02; 修订日期:2001-08-14

作者简介:刘长松(1973-),男,汉族,北京科技大学博士生,现在北京大学作博士后,研究方向:粉末冶金及纳米材料的制备,联系地址:北京大学电子学系(100871),E-mail: csliu@blem.ac.cn, csliu813@263.net

* * * * *

(上接第 4 页)

慢,具有较高的保护性能。同时低硅化物有较高的断裂韧性 $K_{IC}^{[2]}$,在涂层的氧化过程中,可以大量释放界面内应力,提高抗热交变应力变化的能力。从图 3 还可以看到,涂层主体中形成均匀分布的孔洞,这是由于 Si 穿过硅化物的扩散需要在硅的亚晶格中存在空位的反向流动,或沿晶界运动,通过运动中空位的聚合在涂层主体硅化物中形成大量孔洞。这些孔洞也可以释放涂层主体中的应力场,释放应力,宏观上降低涂层有效杨氏模量,提高整个涂层断裂韧性,同时它可以成为元素扩散的空间屏障,减缓涂层与基体之间的扩散反应,延长涂层的热循环氧化寿命。

3 结论

Ta-10W 合金表面 Ti, Cr, W 改性的硅化物涂层良好的高温抗氧化性能(包括静态抗氧化性和热循环抗氧化性)由氧化过程中表面形成的 SiO₂ 膜、涂层中的硅含量、界面低硅化物以及涂层的孔洞结构综合决定。

参考文献

- [1] V Terentieva, O Bogatchkova. Heterophasic Protection Coating for Refractory Materials [J]. RMSI, 1999 (1): 698-709.
- [2] Andrew Muellert, Wang Ge and Robert A. Rapp. Oxidation behavior of tungsten and germanium-alloyed molybdenum disilicide coatings [J]. Materials science and engineering, 1992 (A155): 199-207.

收稿日期:2001-03-12; 修订日期:2001-07-12

作者简介:王禹(1965-),男,副研究员,博士后,研究方向为特种无机非金属材料,联系地址:上海市宝西路 1295 号中国科学院上海硅酸盐研究所军工中心(200050)。