

液体火箭发动机涡轮燃气通道用搪瓷涂层性能改善研究

李护林 王国强

(西安航天发动机厂, 西安 710100)



摘要: 在搪瓷涂层的基础上, 磨加一定比例的 Cr_2O_3 陶瓷颗粒制备了颗粒增强搪瓷复合涂层, 并研究了其抗热震性能。结果表明, 经 10 次 1000°C 到室温的冷热循环试验后, 传统搪瓷涂层出现严重崩瓷现象, 而颗粒增强搪瓷复合涂层无明显变化, 表明陶瓷颗粒的添加可一定程度上改善搪瓷涂层的抗热震性能。

关键词: 搪瓷涂层; 陶瓷颗粒; 抗热震性能; 韧性

Property Improvement of the Enamel Coating Used in Turbine Hot Gas Duct for Liquid Rocket Engine

Li Hulin Wang Guoqiang

(Xi'an Space Engine Factory, Xi'an 710100)

Abstract: Enamel coating plays an important role in protecting the turbine hot gas duct of the liquid rocket engine. However, poor ductility and low thermal-shocking resistance of the enamel coating restrict the property of the liquid rocket engine. In this paper, an enamel-ceramic composite coating was prepared by adding Cr_2O_3 ceramic powder into enamel slurry. The thermal-shocking resistance of the composite coating was also investigated. Results show that gaffing occurs on the surface of the enamel coating after 10 cycles at 1000°C in air, however, the surface of the composite coating was smooth without undulating and gaffing. It is suggested that Cr_2O_3 ceramic powder could enhance the thermal-shocking resistance of the coating.

Key words: enamel coating; ceramic powder; thermal-shocking resistance; ductility

1 引言

长期以来, 人们一直致力于提高液体火箭发动机的性能(如比冲、推力), 所采取的措施是不断提高涡轮端燃气温度和压力。发动机工作时, 其涡轮端部件的服役环境非常恶劣, 往往遭受高温、高压、燃气冲击和侵蚀等多种耦合作用, 在这种恶劣环境下使用的材料既要具备优异的高温力学性能(蠕变性能、持久性能、疲劳性能、韧塑性能), 又要具有良好的抗

高温腐蚀性能。对于合金设计来说, 这两者性能难以同时达到最优化。为保证发动机的正常运行, 需在這些热端零部件表面涂覆高温防护涂层。目前, 涡轮燃气端使用最广泛的高温抗氧化防护涂层为搪瓷涂层, 如, 国内某新型液体火箭发动机涡轮燃气通道内壁喷涂了纳米搪瓷涂层^[1]。

搪瓷涂层虽具有优异的耐高温氧化性能, 但其本征脆性使得涂层在高温环境下工作时承受的热应力难以通过蠕变方式得到释放, 且裂纹扩展速率高, 易

于在热冷循环中剥落而失效^[2]。上述缺点制约着液体火箭发动机性能的进一步提高。因此,如何提高搪瓷涂层的韧性是各国学者研究的重点。前苏联在搪瓷涂层的基础上,添加 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 CoO_2 或 TiO_2 等耐火陶瓷氧化物制备了高温搪瓷复合涂层,涂层的韧性及抗热震性能大幅提高,目前该涂层已成功应用于宇宙飞行器热端部件的防护上;国内中科院金属研究所通过在搪瓷熔块中磨加 Al_2O_3 ,提高了搪瓷涂层的韧性和高温强度^[3]。

Cr_2O_3 具有硬度高、高温稳定性好,耐高温氧化和腐蚀能力优等特点,常被用作高温复合材料的强化相。本文借鉴复合材料颗粒弥散强化增韧原理,在传统搪瓷涂层中添加 Cr_2O_3 陶瓷颗粒制备了颗粒增强搪瓷复合涂层,并分析了复合涂层增韧和强化的机理,为搪瓷涂层性能的改善提供了思路。

2 涂层制备和试验方法

在 SiO_2 - Al_2O_3 - CaO 系搪瓷熔块基础上磨加质量百分比为A的 Cr_2O_3 粉末,混合球磨制备成复合搪瓷料浆。采用Y-2000型X射线衍射仪对料浆物相进行分析。随后,将传统搪瓷料浆与复合搪瓷料浆以喷涂方式分别涂覆于GH202试片表面,经自然晾干、低温烘干后,在空气炉中烧结。涂层热震试验在马弗炉中进行,将涂覆有搪瓷涂层和复合搪瓷涂层的GH202试片置于加热到 1000°C 的马弗炉中,保温5min,然后水淬至室温,如此循环一次为完成一次热震试验,经10次热震后观察涂层的状态。热震试验前后,采用基恩士VHX-600显微镜观察涂层宏观形貌;采用LEICA LEF4M金相显微镜上分析涂层的组织形貌;采用JSM-5410LV扫描电镜上分析涂层剖面的微观形貌及元素分布。

3 颗粒增强搪瓷复合涂层的性能

图1为磨加 Cr_2O_3 陶瓷颗粒的搪瓷料浆粉体的X射线衍射分析谱图。从图中可以看出,能谱中有明显的馒头峰,表明搪瓷料浆的成分以玻璃相为主。图1中存在有少量尖锐的衍射峰,表明有晶体存在,经过与标样对比证明为 Cr_2O_3 。图2是涂覆于GH202表面烧结制备的传统搪瓷涂层与复合搪瓷涂层表面形貌,从图中可以看出,传统搪瓷涂层存在大量断续分布的点状涂层崩落(见图2a),而添加 Cr_2O_3 陶瓷颗粒的复合搪瓷涂层呈翠绿色,其表面光滑致密,观察不到明显的崩瓷现象(见图2b),表明 Cr_2O_3 陶瓷颗粒的加入一定程度上提高了涂层的韧性。

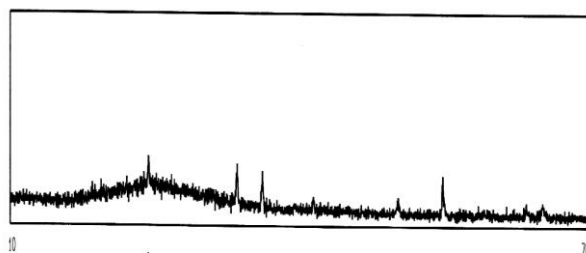
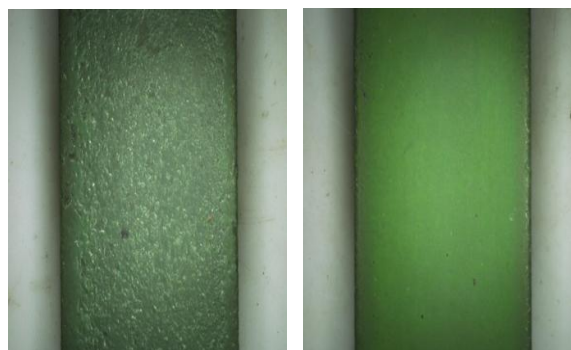
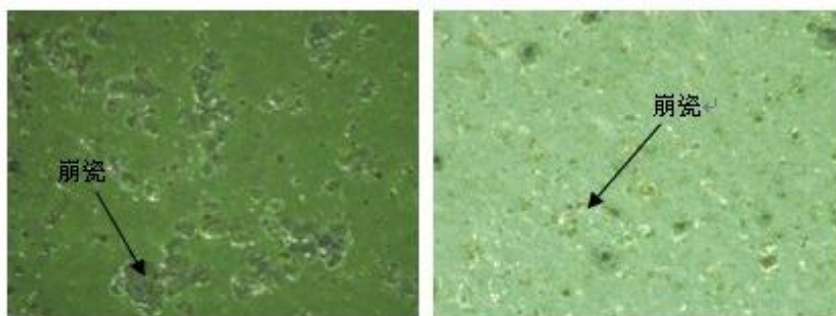


图1 复合搪瓷涂层料浆粉体的X射线衍射能谱



a 传统搪瓷涂层 b 复合搪瓷涂层

图2 两种搪瓷涂层表面形貌



a 传统搪瓷涂层 b 复合搪瓷涂层

图3 两种搪瓷涂层10次热震试验后表面形貌

图 3 为经 10 次热震循环后两种搪瓷涂层的表面形貌,放大倍数均为 50 倍。从图中可以看出,传统搪瓷涂层经 10 次冷热循环后,涂层表面出现严重崩瓷现象,崩瓷处尺寸大、深度大,崩瓷面较平滑,具有明显脆性断裂特征;颗粒增强搪瓷复合涂层经 10 次热震后无明显变化,其局部出现了零星的崩瓷,崩瓷处尺寸均为微米级。上述现象表明,当涂层受热应力作用内部形成裂纹源后,传统搪瓷涂层对裂纹扩展无明显阻碍作用,裂纹迅速扩展连接成片导致涂层崩落;复合涂层中裂纹扩展受到抑制,只在涂层与空气接触表面出现轻微崩落。

图 4 为复合涂层热震试验前后的 SEM 照片和元素的线分布图谱。从 SEM 照片可以看出,复合涂层与基体界面处有明显的扩散层,表明金属基体和复合涂层在高温下会发生物理化学反应,在界面形成化学

键,使涂层与基体材料牢固结合^[4]。经过多次冷热循环后,涂层有明显晶化倾向。发生晶化的原因为涂层主体为非晶态搪瓷釉,搪瓷釉为热力学上的亚稳相,高温加热条件下,会自发向稳定的晶相转变而发生晶化,因此,涂层中可见弥散分布的晶化相颗粒。由元素线分布图谱可知,热震试验前,复合涂层中 Cr 元素主要集中在涂层底部,而热震试验后,涂层内部出现了 Cr 元素的峰位,表明热震过程中, Cr 元素向涂层表面扩散。分析认为,涂层烧制过程中,由于搪瓷釉密度小、软化温度低,首先软化并将 Cr_2O_3 颗粒包覆与涂层底部,涂层外层只是弥散分布着少量的 Cr_2O_3 颗粒;由于 Cr_2O_3 与搪瓷釉化学相容性好,在热震过程中,位于涂层底部的 Cr_2O_3 与搪瓷釉发生界面置换反应,不断向搪瓷釉中扩散。

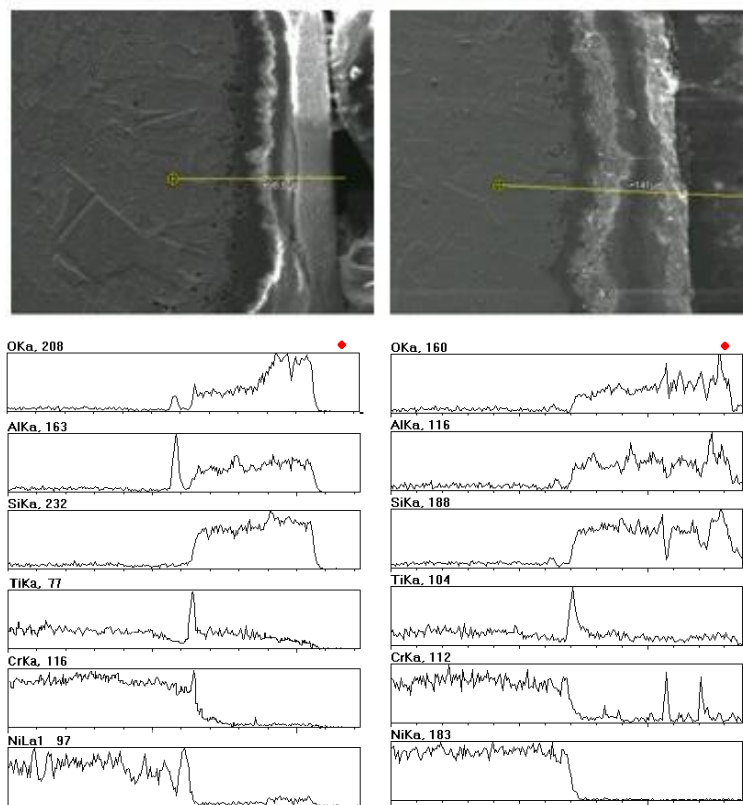


图 4 复合涂层热震前后的剖面 SEM 照片及主要元素线分布

4 复合搪瓷涂层的强化机理

试验结果表明,在传统搪瓷涂层中添加 Cr_2O_3 陶瓷颗粒可以提高搪瓷涂层的抗热震性能。涂层热震失效通常包括两个方面:涂层与基体由于热失配导致的剥离和涂层本征脆性导致的自身的崩落。从图 3 可以

得到,搪瓷涂层在热震过程中失效的主要方式为涂层本征脆性导致的自身的崩落。

为改善传统搪瓷涂层的本征脆性,提高涂层的抗热震性能,中科院金属所对搪瓷涂层的增韧进行了研究,并提出了陶瓷颗粒增韧涂层的机理,主要包括^[5~7]:

a. 偏转机理:陶瓷颗粒与搪瓷釉基体的热膨胀系

数不匹配和弹性模量的不匹配,使复合材料中陶瓷颗粒周围的搪瓷基体中形成压应力区,阻碍了搪瓷中裂纹的直线扩展,使其发生偏转,增加断裂功。

b. 桥连机理:在裂纹扩展的应力较高时,陶瓷颗粒前端的残余应力不足以使其发生偏转,此时裂纹将继续沿着直线前进,完全穿过搪瓷釉中的陶瓷颗粒,发生穿晶断裂,从而提高复合涂层的强度和断裂韧性。桥连机理发生的前提是第二相要与基体有良好的相容性,研究表明,搪瓷釉与部分陶瓷颗粒界面属于化学键合,可以满足该前提。

c. 界面扩散机理:由于搪瓷釉与陶瓷颗粒较好的表面相容性,烧结过程中必然存在一定的界面扩散和界面反应,这种界面现象能够提高周围区域搪瓷釉的原子排列有序度甚至生成新的界面相,从而影响周边的应力分布,提高周围裂纹源的激活能。

颗粒增强搪瓷复合涂层中陶瓷颗粒以何种方式增韧,与陶瓷颗粒的粒度有关,有研究表明,随着陶瓷颗粒粒度的增加,增韧机理也由界面扩散机理向桥连、偏转机理不断地转化。实际过程中,复合搪瓷涂层中陶瓷颗粒相的增韧过程往往是上述几种增韧机理的共同作用。

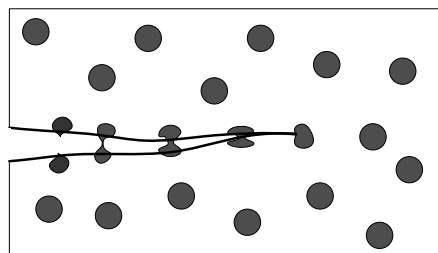


图5 复合涂层中裂纹桥连机制示意图

本文研究中,搪瓷釉与第二相 Cr_2O_3 陶瓷颗粒的热膨胀系数基本一致($20\sim 1000^\circ\text{C}$ 大约 $6.0\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}\sim 8.0\times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$),可以忽略偏转机理对涂层增韧带来的作用。 Cr_2O_3 陶瓷颗粒的加入主要是通过裂纹桥连、界面扩散两种方式提高涂层韧性的。从图4中可以看出,复合涂层中第二相 Cr_2O_3 颗粒与搪瓷釉主体完全润湿,无明显界面,具有良好的相容性,所以,裂纹扩展过程中需穿过陶瓷颗粒形成如图5所示的韧性桥连,增加了裂纹扩展功;热震后复合涂层中陶瓷颗粒与涂层主体之间发生了Cr元素的扩散,表明在两者

界面附近发生了一定程度的原子的重排和有序度的增加,这种变化会使界面附近的裂纹激活功增加,所以,第二相 Cr_2O_3 颗粒的加入可以通过界面扩散机制提高涂层的韧性。

5 结束语

a. 传统搪瓷涂层表面存在大量断续分布的点状涂层崩落,而添加 Cr_2O_3 陶瓷颗粒的颗粒增强搪瓷复合涂层表面光滑致密;

b. 经10次热震试验后,传统搪瓷涂层表面出现严重崩瓷,而颗粒增强搪瓷复合涂层表面无明显变化,表明陶瓷颗粒的添加可以提高涂层的抗热震性能;

c. 复合涂层抗热震性能的提高主要是通过添加 Cr_2O_3 陶瓷颗粒增加了涂层的韧性实现的。

为解决我国新一代液体火箭发动机涡轮燃气通道面临的高温、高压恶劣工况,必须对现有搪瓷涂层的性能进行改善。本文通过在搪瓷涂层中添加陶瓷相制备的复合搪瓷涂层,即保持了搪瓷涂层的高硬度、耐磨损、耐腐蚀、耐高温、抗氧化和化学稳定性,又通过陶瓷颗粒作用改善了涂层韧性,是一种性能优异的功能材料,在液体火箭发动机涡轮燃气通道零部件防护上具有潜在的应用前景。

参考文献

- 1 黄智勇,李昌旻.纳米复合搪瓷涂层在液体火箭发动机的应用.火箭推进,2005
- 2 熊玉明,朱圣龙,王福会.超细搪瓷涂层对Ti60合金氧化及力学性能的影响,2004
- 3 程云庚.高温无机涂层.上海科学技术出版社,1966
- 4 祝桂,洪译.搪瓷釉配制基础.轻工业出版社,1989
- 5 陈明辉.颗粒增强改善搪瓷涂层的抗热震性能机制研究.中科院沈阳金属所博士学位论文,2011
- 6 沈明礼.颗粒增强抗高温腐蚀搪瓷涂层的热学性能研究及应用.中国科学院金属研究所博士学位论文,2011.
- 7 Zheng D Y, Zhu S L, Wang F H. Oxidation and hot corrosion behavior of a novel enamel- Al_2O_3 composite coating on K3BG superalloy. Surf. Coat. Technol, 2006