

专题—高温和超高温结构材料的环境损伤与评价技术研究

# 难熔金属表面高温防护涂层研究进展与技术展望

汪欣, 李争显, 杜继红, 王少鹏

(西北有色金属研究院, 西安 710016)

**摘要:** 回顾了难熔金属五大高温防护涂层体系的发展现状, 即生成保护性氧化膜的金属间化合物涂层、贵金属涂层、生成保护性氧化膜的合金涂层、惰性氧化物陶瓷涂层以及玻璃陶瓷基复合涂层, 总结了这些涂层的高温防护机理、制备方法以及失效机制。基于单一的传统高温防护涂层体系已经难以满足新一代高比冲姿、轨控火箭发动机以及高超声速飞行器热端部件对高温防护涂层提出的抗超高温氧化性能、优良的抗热震性能、良好的抗热冲刷(烧蚀)性能以及长服役寿命等性能需求的现状, 简要介绍了过渡族金属的硼化物、碳化物等几种潜在的新型高温防护涂层材料体系, 以及相应的涂层制备方法, 这些新型涂层体系的发展有望满足现代宇航工业难熔金属热端部件的高温防护需求。

**关键词:** 难熔金属; 高温防护涂层; 涂层材料; 失效机制

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2016.03.001

**中图分类号:** TJ04      **文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2016)03-0001-11

## Recent Development Progress and Prospect of High Temperature Protection Coatings for Refractory Metals

WANG Xin, LI Zheng-xian, DU Ji-hong, WANG Shao-peng  
(Northwest Institute for Non-Ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**ABSTRACT:** The development status of the five high temperature protection coating systems of refractory metals was reviewed, including intermetallic coatings generating protective oxidation films, noble metal coatings, alloy coatings generating protective oxidation films, inert oxide ceramic coatings and glass-ceramic based composite coatings. In this paper, their high-temperature protection mechanisms, preparation methods and failure mechanisms were reviewed. The traditional single high temperature protection coating systems have difficulty in meeting the performance requirements raised by new-generation orbit and attitude control rocket engines and hypersonic vehicles, such as oxidation resistance at ultra-high temperature, excellent resistance to thermal shock, good resistance to thermal erosion (ablation) and long service life. Based on this situation, some emerging and promising coating systems for ultra-high temperature protection as well as the corresponding coating preparation methods were

收稿日期: 2016-01-28; 修订日期: 2016-03-07

Received: 2016-01-28; Revised: 2016-03-07

基金项目: 国家自然科学基金(51501155), 陕西省自然科学基金面上项目(2016JM5045)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51501155) and Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (2016JM5045)

作者简介: 汪欣(1987—), 男, 湖北人, 博士, 主要研究方向为高温腐蚀与防护。

Biography: WANG Xin (1987—), Male, From Hubei, Ph.D., Research focus: high temperature corrosion and protection.

通讯作者: 李争显(1962—), 男, 陕西人, 博士, 教授, 主要研究方向为表面技术。

Corresponding author: LI Zheng-xian (1962—), Male, from Shaanxi, Ph.D., Professor, Research focus: surface technology.

proposed, such as transition metals like borides and carbides. The development of the ultra-high temperature protection coatings will give a great push to the development of modern aerospace industries.

**KEY WORDS:** refractory metals; high temperature protection coatings; coating materials; failure mechanisms

难熔金属是指熔点在 2000 °C 以上的金属, 包括钨 (W)、钼 (Mo)、钽 (Ta)、铌 (Nb)、铼 (Re) 和钒 (V) 等六种, 其中前五种金属及其合金在宇航工业中应用广泛。其基本特点是具有优良的高温力学性能和良好的加工性能, 热膨胀系数较小, 抗热震性能良好, 使用温度范围为 1100~3320 °C<sup>[1]</sup>。从 20 世纪 50 年代以来, 难熔金属及其合金一直是重要的航天用高温结构材料, 也是最早用于超高温环境的材料之一, 能够适应火箭推进系统、高超声速飞行、大气层再入和跨大气层飞行等极端服役环境。

在所有难熔金属中, 钨的熔点最高 (3400 °C), 密度为 19.3 g/cm<sup>3</sup>, 饱和蒸气压较低, 耐热性能最好, 同时其强度也是难熔金属中最高的。在宇航工业中, 钨及其合金常用于制作不用冷却的火箭喷管、离子火箭发动机的离子环、喷气叶片和定位环、热燃气反射器和燃气舵以及固体火箭发动机的进口套管、喉管喉衬。美国还将其用于北极星 A-3 导弹和阿波罗宇宙飞船上的火箭喷嘴。此外, 美国联合飞机公司研制了一种钨-铜复合材料用作火箭发动机的喷管隔板, 这种材料还适用于火箭发动机、高超声速飞机前缘以及重返大气层飞行器的隔热屏蔽等<sup>[1]</sup>。

钼的熔点较低 (2160 °C), 但其密度低 (10.2 g/cm<sup>3</sup>)、弹性模量高 (320 GPa), 其合金可以进行焊接, 且焊缝强度和塑性都满足要求, 工艺性能比钨好。因熔点较低, 钼及其合金只适用于尺寸较小、推进剂能量较低的发动机, 以及火箭发动机的辐射冷却燃烧室。在早期的发动机推力矢量控制中, 也曾采用钼制造的燃气舵, 但烧蚀严重<sup>[2-4]</sup>。

钽的熔点为 2996 °C, 密度为 16.6 g/cm<sup>3</sup>, 韧性好, 不存在脆性转变温度, 加入 W, Zr, Hf, Mo 等合金元素可明显使 Ta 强化<sup>[5-6]</sup>。其中使用最广泛的是 Ta-W 合金, 其中 Ta-10W 合金已用于阿吉娜宇宙飞船的燃烧室和导弹的鼻锥 (使用温度在 2500 °C 左右)、火箭发动机喷管的燃气扰流片、阿波罗的燃烧室、液体火箭喷管的喷嘴<sup>[1]</sup>。我国自 20 世纪 60 年代末以来相继研制了系列 Ta-W 合金, Ta-7.5W, Ta-10W, Ta-12W 与 Ta-8W-0.5Hf 合金

都获得了应用<sup>[1]</sup>。

铌具有较高的熔点 (2467 °C) 和较低的密度 (8.57 g/cm<sup>3</sup>), 已较为广泛地用于制作液体姿、轨控火箭发动机的喷管, 然而铌合金喷管受 Nb 自身熔点的限制, 长时间工作温度通常不超过 1600 °C<sup>[7-12]</sup>。

铼的熔点高 (3180 °C), 密度高 (21.04 g/cm<sup>3</sup>), 没有脆性转变温度, 在高温和极冷极热条件下均有很好的抗蠕变性能, 适用于超高温和强热震工作环境。铼及其合金成形件主要用于航天元件、各种固体推进热敏元件、抗氧化涂层等。铼对于除氧气以外的大部分燃气有较好的化学惰性, 美国的 Ultramet 公司从 1980 年开始研制可在 2204 °C、无液膜保护下使用的铼-铱喷管, 已在休斯公司的空间飞行器 601HP 卫星推进系统中获得成功应用, 我国昆明贵金属研究所也进行过铼-铱喷管的研发。此外, 为减少铼-铱喷管的质量, 各航天大国正尝试采用在 C-C 复合材料表面制备 Re/Ir 涂层的方法制备火箭发动机燃烧室, 目前该技术还处于研制阶段。近几年, 含铼的单晶高温合金已成为其最重要的应用领域<sup>[13-14]</sup>。

难熔金属及其合金在高温氧化环境中应用存在抗氧化难题, 因其氧亲和势高, 且氧溶解度大, 在室温时就极易吸氧, 并在远低于服役温度时发生严重氧化, 致使其高温力学性能急剧下降。解决这一抗氧化难题的可能途径有两个: 其一是从合金设计入手, 研发具有高温抗氧化能力的合金; 另一途径是施加高温抗氧化涂层。对难熔金属而言, 当抗氧化合金元素加入稍多时, 合金的加工性能急剧下降, 甚至完全不具备室温塑性, 尤其对于 VIA 族的钨、钼而言, 其可合金化程度很小。因此, 发展高性能高温抗氧化涂层成为难熔金属及其合金高温应用的关键。

## 1 难熔金属用高温防护涂层体系

目前, 难熔金属及其合金常用的高温防护涂层, 按照涂层材料的种类可大致分为以下五大类: 金属间化合物涂层, 包括生成 SiO<sub>2</sub> 保护性氧化膜

的硅化物涂层和生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保护性氧化膜的铝化物涂层；贵金属涂层，主要为 Ir, Pt 等贵金属；生成保护性氧化膜的合金涂层；不与氧气反应的惰性氧化物陶瓷涂层和玻璃陶瓷（搪瓷、珐琅）涂层。

## 1.1 金属间化合物涂层体系

金属间化合物具有金属键和共价键共存的特性，其韧性优于陶瓷，使用温度可介于高温合金和陶瓷之间。某些金属间化合物，在高温氧化条件下可以形成致密的氧化膜，且氧化膜中金属阳离子和氧离子的输运过程非常缓慢，这使得这些金属间化合物具有优异的高温抗氧化性能。能用作难熔金属高温抗氧化涂层的金属间化合物主要是硅化物和铝化物。

### 1.1.1 硅化物涂层

#### 1.1.1.1 高温防护机理与失效机制

难熔金属最主要、最成熟的高温防护涂层仍然是硅化物涂层。高温氧化条件下，硅化物涂层通过发生 Si 元素的选择性氧化，生成  $\text{SiO}_2$  玻璃保护膜，为基体提供防护，展现出了良好的抗高温（1000 ~ 1700 °C）氧化性能。同时， $\text{SiO}_2$  玻璃膜在高温下发生软化，能够黏性流动，可以弥补涂层制备过程或氧化过程中形成的裂纹、孔洞等缺陷，展现出了良好的“自愈合”能力，成为难熔合金，尤其是铌基和钼基合金最主要的高温防护涂层。传统的硅化物涂层自身存在较大局限：

1) 硅化物涂层在 1000 °C 下抗氧化性能不足，由于 W, Mo, Ta, Nb, Si 与 O 的亲势很接近，硅化物涂层在低温段不能生成  $\text{SiO}_2$  玻璃保护膜，出现灾难性氧化（“pest”现象）；当涂层服役温度超过 1700 °C 时，高温生成的  $\text{SiO}_2$  玻璃保护膜软化，不能有效抵御高温高速气流的冲刷；当工作温度进一步升高到 1800 °C，硅化物/ $\text{SiO}_2$  玻璃膜界面处 SiO 的蒸汽压超过一个大气压， $\text{SiO}_2$  玻璃保护膜丧失高温防护能力<sup>[13]</sup>。

2) 硅化物涂层韧性差，且与难熔金属及其合金存在着较大的热膨胀系数失配，在冷热循环过程中不可避免地会产生贯穿性裂纹，加速了难熔合金尤其是钼基合金的高温氧化过程<sup>[14]</sup>。

3) 硅化物涂层的高温防护寿命还与服役环境以及涂层与基体之间的高温界面反应有关。在高温低氧压条件下，硅化物涂层发生活性氧化，涂层中

的抗氧化组元消耗速率大大增加，这使得涂层的高温防护寿命大大缩短。由于涂层与基体中各组元的化学活度不同，高温条件下硅化物涂层会与难熔合金基体发生界面扩散反应，形成低硅金属间化合物，而低硅化物难以氧化生成单一的  $\text{SiO}_2$  玻璃保护膜，不具备高温防护能力，这使得涂层的高温防护寿命大大缩短<sup>[15-18]</sup>。

#### 1.1.1.2 制备方法

硅化物涂层一般通过真空包渗和真空高温熔烧的方法进行制备。制备包渗硅化物涂层时，将含 Si 渗剂和难熔金属基材同时放入密闭容器中，在真空或保护性气氛下加热至一定温度并保温，抗氧化组元（Si 元素）扩散进入难熔金属表层形成硅化物涂层<sup>[19-20]</sup>。包埋渗法可以为二次包渗、多组元共渗、先烧结后包渗和先沉积后包渗等方法<sup>[21]</sup>。为改善包渗硅化物涂层的高温抗氧化性能，通常采用二次包渗或共渗的方法对涂层进行改性，常见的有 Si-B 共渗涂层和 Si-Cr-Ti 二次真空包渗涂层等。真空包渗制备硅化物涂层的主要缺点是涂层成分和厚度难以控制，且不能加涂复杂部件、缝隙和精细表面。

有鉴于此，发展了真空高温熔烧硅化物涂层<sup>[22-25]</sup>：将涂层材料与分散剂按比例均匀混合后制得料浆，通过浸涂、刷涂或者喷涂的方法在经过表面预处理的难熔金属表面预置料浆，采用加热或加压的方法使其固化，随后在真空或惰性气体保护下高温熔烧制备涂层。熔烧硅化物涂层具有可操作性强、涂层成分和厚度均匀可调、涂层与基体间达到了冶金结合等优点，能够在复杂的零部件表面进行涂层制备，但该工艺对难熔金属基材的热影响较大。

#### 1.1.1.3 扩散硅化物涂层体系

在硅化物涂层材料中， $\text{MoSi}_2$  熔点高、密度适中、综合性能优异。在高温氧化过程中，由于挥发性氧化产物  $\text{MoO}_3$  的及时挥发， $\text{MoSi}_2$  表面能够形成完整、连续的  $\text{SiO}_2$  保护膜，可以有效阻止氧的扩散，被认为是非常有潜力的高温防护涂层材料<sup>[26]</sup>。

美国和俄罗斯在  $\text{MoSi}_2$  涂层的研发及应用上处于领先地位。美国采用包渗工艺在钼合金表面制备了 Cr, B 协同改性的  $\text{MoSi}_2$  涂层，已成功应用于阿波罗飞船服务舱和月球舱的发动机。俄罗斯则采用先沉积钼层后包渗的方法在 Nb521 合金表面制备  $\text{MoSi}_2$  涂层，涂层在 1800 °C 静态空气中的抗氧化寿命可达 10 ~ 20 h，已广泛用于卫星、空间站及

航天飞机的高温热端部件<sup>[27]</sup>。

中南大学采用先沉积 Mo 层后包渗的方法在铌合金表面制备了 MoSi<sub>2</sub> 涂层。该涂层为多层复合结构:外层为 MoSi<sub>2</sub> 主体层;中间层为以 NbSi<sub>2</sub> 为主并含有少量 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的两相过渡区;内层为 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 扩散层。涂层 1600 °C 下的静态抗氧化寿命大于 20 h, 室温至 1600 °C 的热震寿命可达 200 次<sup>[16,28-29]</sup>。航天材料及工艺研究所采用相似的方法,在铌钨合金表面制备了 MoSi<sub>2</sub> 涂层,涂层的结构也与上述涂层类似。该涂层在 1800 °C 的静态抗氧化寿命可达 30 h, 室温至 1700 °C 的循环寿命可达 1376 次(室温 30 s 升到 1700 °C, 保温 5 min, 30 s 降到室温)。在试车考核中,发动机在 1450 °C 累计工作 415 s, 在 1610 °C 工作 100 s, 涂层状况完好<sup>[30-31]</sup>。

虽然 MoSi<sub>2</sub> 具有优异的高温抗氧化性能,但其低温韧性不足,低温下(300~1000 °C)易发生粉化(“pest”氧化),且其高温强度低,一定程度上限制了其应用。对 MoSi<sub>2</sub> 涂层进行一元或多元改性,提高其高温防护性能,是目前研究的热点。Andrew 等在铌基体表面制备了 W, Ge 改性的 (Mo, W) (Si, Ge)<sub>2</sub> 涂层。研究表明, Ge 的引入可提高氧化膜的热膨胀系数,从而改善涂层的抗热疲劳性能,并能在低温下形成更好的保护性氧化膜,从而有效减轻 MoSi<sub>2</sub> 涂层的粉化现象; W 的引入能使涂层内部形成显微空洞,提高涂层的韧性,该涂层在 1370 °C 的热循环寿命可达 200 次,在 1540 °C 的热循环寿命可达 60 次<sup>[32]</sup>。P.I. Glushko 等先在铌合金表面沉积 Mo 和 W, 而后硅化制得 (Mo, W) Si<sub>2</sub> 涂层。研究表明, (Mo, W) Si<sub>2</sub>-Nb 体系在 1500~1800 °C 温度范围内的高温稳定性可达 MoSi<sub>2</sub>-Nb 体系的 2 倍以上<sup>[33]</sup>。V.I. Zmii 等在铌合金表面制备了以 Mo (Si<sub>x</sub>B<sub>y</sub>)<sub>2</sub> 为主要成分的保护涂层,该涂层在高温氧化条件下生成了玻璃相和硼硅酸盐的复合保护层,在 1700 °C 的防护寿命可达 55 h<sup>[34]</sup>。

此外,掺杂 Al 元素也有助于提高 MoSi<sub>2</sub> 涂层的韧性,氧化后生成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 SiO<sub>2</sub> 结合形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> 复合结构,该结构可以使涂层中的裂纹“愈合”,使氧化膜能长时间保持完整、连续,从而提高 MoSi<sub>2</sub> 涂层的高温抗氧化性能<sup>[35-37]</sup>。中南大学采用料浆熔烧方法在铌合金表面制备了 Mo (Si<sub>0.6</sub>Al<sub>0.4</sub>)<sub>2</sub> 高温抗氧化涂层<sup>[38]</sup>,高温氧化时涂层表面生成以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主的致密氧化膜外层和包含

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> 以及 HfO<sub>2</sub> 的内层,展现出了优异的高温抗氧化性能。

除 MoSi<sub>2</sub> 外, Nb (Ti) -Si 系金属间化合物及其复合材料低温韧性好,高温强度高,也具有较好的高温抗氧化性能<sup>[39]</sup>。B. Vishwanadh 采用卤化物活性包埋技术在铌合金表面制备了 NbSi<sub>2</sub> 涂层,涂层的服役温度可达 1200 °C,氧化过程中在涂层表面生成了 SiO<sub>2</sub> 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 内层则生成了热膨胀系数介于 NbSi<sub>2</sub> 和铌之间的 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, 低硅化合物的生成缓和了基体与涂层间的热物理性能差异,提高了涂层的抗热震寿命<sup>[40]</sup>。Md. Zafir Alam 采用包渗法在铌合金表面制备了 NbSi<sub>2</sub> 涂层,涂层的静态抗氧化寿命在 1100 °C 大于 50 h, 在 1300 °C 大于 9 h; 室温至 1100 °C 的热循环寿命可达 20 次, 室温至 1300 °C 的热循环寿命可达 10 次<sup>[41]</sup>。Glushko 等采用包渗工艺制备了以 TiSi<sub>2</sub> 为主要成分的涂层,高温氧化过程中在涂层表面生成了 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的复合氧化膜,内层则生成了 (Nb, Ti)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, 有效阻止了 O 和 Nb 的互扩散以及涂层中裂纹的扩展,涂层展现出了一定的高温抗氧化性能<sup>[42]</sup>。

在 Nb-Si 涂层中添加适量活性元素可显著提高氧化膜的粘附性,从而提高涂层的高温抗氧化性能。西北工业大学郭喜平等学者分别研究了 Al, Ce 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等组元对 Nb-Si 涂层高温抗氧化性能的影响规律,研究表明,活性元素的掺杂使得涂层组成呈多元化,改善了涂层的韧性及其与基体的结合状态,涂层在 1250 °C 的抗氧化寿命在 100 h 以上<sup>[43-45]</sup>。Nb (Ti) -Si 系涂层高温氧化生成的 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 不易挥发,它们的存在破坏了涂层表面 SiO<sub>2</sub> 膜的连续性,并使涂层内易形成贯穿性裂纹,从而引发涂层失效。加入改性元素可阻碍贯穿性裂纹的生成,提高 Nb (Ti) -Si 系涂层的高温防护性能,但该体系涂层的使用温度一般不超过 1300 °C。

#### 1.1.1.4 熔烧硅化物涂层体系

熔烧硅化物涂层的型号应用比较广泛,常见的高温防护涂层体系有 Si-Cr-Ti (Fe), Si-Mo-Zr (Ti) 等涂层体系,其中的典型代表是 20 世纪 70 年代美国 Sylvania 公司研制的主要成分为 Si-20Cr-5Ti 的 R512A 和主要成分为 Si-20Cr-20Fe 的 R512E 两种铌合金防护涂层。R512A 涂层在 1371 °C 的防护寿命达 100 h, 在 1649 °C 的防护寿命为 1~4 h<sup>[46]</sup>, 已成功应用于阿波罗飞船登月舱和服务舱的发动机上; R512E 涂层在 1400 °C 空气或燃烧气氛中性

能十分稳定, 可承受上百次热冲击, 已成功用作 F100 火箭发动机铌合金喷管的高温防护涂层<sup>[47]</sup>。

国内对 Si-Cr-Ti (Fe) 系涂层研究也较多, 航天材料及工艺研究所研发了主要成分为 Si-Cr-5Ti 的“815”涂层以及由“815”涂层改进的“056”涂层<sup>[48]</sup>。815 涂层长时 (25 000 s) 使用温度为 1200 ~ 1300 °C, 已应用于多种卫星远地点发动机推力室和神舟飞船发动机推力室, 成功飞行上百次; 056 涂层长时 (25 000 s) 使用温度为 1400 ~ 1500 °C, 作为平台卫星远地点发动机的高温防护涂层, 于 2012 年 5 月底首飞成功。中南大学采用真空熔烧工艺在铌合金表面制备了 Si-Cr-Ti 涂层, 涂层在 1400 °C 高温下氧化 11 h 后, 表面生成了包含 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 的 SiO<sub>2</sub> 氧化膜, 且氧化膜非常完整, 涂层的氧化质量增量仅为 9.56 mg/cm<sup>2</sup>, 展现出了优异的高温抗氧化性能<sup>[49]</sup>。中国科学院上海硅酸盐研究所铌合金表面制备了 Zr, Al 改性的 Si-Cr-Ti 涂层, 高温氧化过程中在涂层表面形成了较厚的玻璃相结构 (Zr · SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> · SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub>)。该结构高温稳定性好, 可以有效阻止氧的渗入, 而涂层内部则形成了均匀的孔洞组织, 提高了涂层的断裂韧性。这些结构特征使得涂层的服役寿命得到了延长, 涂层在 1600 °C 的静态抗氧化寿命大于 50 h<sup>[24,50]</sup>。

尽管 Si-Cr-Ti (Fe) 涂层型号应用广泛, 但其在温度高于 1400 °C 时不能长时服役。随着新型双组元大推力火箭发动机的应用, 铌合金部件需要在超高温环境下长期使用, Si-Cr-Ti (Fe) 涂层已不能满足新的使用需求。V. S. Terentjeva 等制备了 Si-Mo-Ti 涂层, 该涂层的耐火相为 (Ti<sub>0.4-0.95</sub>Mo<sub>0.6-0.05</sub>)Si<sub>2</sub>, 且其周围存在裂纹, 但这些裂纹完全被 MoSi<sub>2</sub>, SiTi<sub>0.4-0.95</sub>, TiSi<sub>2</sub> 密封。因此该涂层能够在高温下阻挡氧气的渗透, 涂层在 1775 °C 氧化 2 h 后无明显变化, 且该涂层在高温气流冲刷条件下表现出了良好的抗冲刷和抗热震性能<sup>[51]</sup>。西北有色金属研究院唐勇等在铌合金和钽合金表面制备了多组元改性的 Si-Mo-Zr 涂层, 该涂层在 1800 °C 静态空气中仍具有一定的高温抗氧化能力, 并在我国卫星姿、轨控火箭发动机上得到了应用, 展现出了良好的高温防护性能<sup>[52]</sup>。

### 1.1.2 铝化物涂层

铝化物涂层中铝元素活性高, 氧化时发生 Al 元素的选择性氧化能够生成致密的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜, 而阴阳离子 (Al<sup>3+</sup> 和 O<sup>2-</sup>) 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜中的扩散系数都非

常小。这使得 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的生长速率非常低, 进而使得铝化物涂层具有优良的高温抗氧化性能。另外, 由于氧化铝膜生长速率低, 这使得氧化过程中氧化铝膜厚度较薄, 从而保持良好的附着力和力学性能, 这使得氧化铝膜具有较好的抗热震和抗热疲劳性能。

对于铝化物涂层而言, 只要有铝化物作为铝的扩散源存在, 氧化铝膜中的缺陷并不一定会导致涂层失效。铝化物涂层的本身缺陷则是造成涂层失效的一个重要原因, 因为它让基材裸露出来。一种具有“自愈合”能力的特种铝化物型涂层是在难熔金属基材上涂覆 Sn-Al 涂层, 这种涂层用熔融锡作为流展体, 在工作时它能流动以修复可能形成的任何缺陷。另外, 它与基材反应生成铝化物, 其选择性氧化的机理仍然保持不变。由于铝化物金属间化合物在高温下强度低, 在高于 1200 °C 温度下缺乏长时间的抗氧化能力, 铝化物涂层的工作温度一般不能超过 1400 °C。

美国通用公司研发的主要成分为 NbAl<sub>3</sub> 的 LB-2 型铝化物涂层, 在 1538 °C 的高温下抗氧化寿命可达 30 min, 获得了广泛应用<sup>[53]</sup>。Kiyotaka 等采用电弧表面熔合法制备了 NbAl<sub>3</sub> 涂层, 有效抗氧化温度可达 1200 °C<sup>[54]</sup>。Sylvania 公司研制了银改性的铝化物涂层 Al-Si-Ag, 1371 °C 时涂层的静态抗氧化寿命达到 100 h<sup>[53]</sup>。

铝化物涂层制备工艺简单, 但其高温力学性能较差, 承受冷热冲击时涂层易发生剥落, 尤其是存在机械变形时, 涂层失效更快, 一般用于静载等温氧化环境中。

## 1.2 贵金属涂层体系

贵金属的熔点高、强度高、化学惰性好、氧渗透率低, 高温下具有很强的阻氧能力<sup>[55]</sup>。作为涂层材料比许多合金涂层更有优势, 可用作高温抗氧化涂层的贵金属主要为 Ir 和 Pt。

铱的熔点是 2447 °C, 1200 °C 以上无氧化物产生, 2200 °C 下氧的渗透率仅为 10<sup>-14</sup> g/(cm<sup>2</sup>·s)。美国研制的 Re/Ir 复合喷管, 可在 2200 °C 下运行 17 h 而没有破损迹象<sup>[56]</sup>, 是目前应用最成功的贵金属涂层, 已成功用于空间飞行器 601HP 卫星推进系统。我国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, 但距工程化应用还有一定距离。

在 Ir 涂层表面沉积  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等氧化物陶瓷耐蚀层, 或采用合金化制备 Ir-Ta, Ir-Hf, Ir-Ta-Al, Ir-Pt, Ir-Al 等改性 Ir 涂层, 可提高涂层的高温防护性能<sup>[57]</sup>。Hideki Hosoda 等研究了 Ir-Al 合金涂层的氧化行为, 氧化后在涂层表面形成了连续的 Ir 层和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保护层, 有效地阻止了 O 的扩散<sup>[58]</sup>。W.L. Worrel 等<sup>[59]</sup>发明的 Ir-Al-Si 合金涂层在 1550 °C 氧化 280 h 后的质量损失为 7.29  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , 而 Ir-Al 涂层在 1600 °C 氧化 200 h 后的氧化质量损失仅为 5.26  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

铂族金属化合物涂层 Pt-Al 和 Pt-Ir 均具有优良的抗氧化、抗腐蚀和抗疲劳性能, 工作温度可达 1100~1400 °C。

贵金属涂层在高温下不能“自愈合”, 为起到防护作用, 涂层必须是完整的。贵金属涂层的最高使用温度和有效寿命可根据因形成挥发性氧化物而损耗的贵金属来估计, 因此, 贵金属的这种损耗在很大程度上取决于氧气流动速度。贵金属涂层的防护寿命还与涂层与基体之间的高温互扩散有关。当挥发性氧化物生成逐渐增多, 且基材与涂层之间的互扩散加剧时, 贵金属涂层的防护寿命会大大缩短。此外, 贵金属涂层材料成本过高, 也限制了其应用推广。

### 1.3 合金涂层体系

耐热合金涂层在氧化过程中其表面能形成致密的氧化物, 阻碍金属阳离子的扩散, 从而提高基体的抗氧化性能。目前用于难熔金属高温防护最主要的合金涂层是 Hf-Ta 涂层, 主要用于防护铌合金和钽合金。这种 Hf-Ta 合金的氧化动力学符合抛物线规律, 表明氧化过程是由扩散控制的, 由于氧化速度比较高, 为达到防护目的, 需要制备较厚的 Hf-Ta 涂层。

美国 Sylvania 公司研发了 Si 改性的 Hf-Ta 涂层, 命名为 R515, 其抗氧化性能在 2000 °C 下的最高寿命可达 1 h<sup>[60]</sup>。该公司在 R515 基础上又发展了复合防护涂层, 底层为  $\text{HfB}_2$ - $\text{MoSi}_2$  多孔性化合物层, 再以 Hf-Ta 料浆涂覆烧制以堵塞填充空隙。俄罗斯复合材料科研生产联合体在 20 世纪 80 年代末, 采用料浆喷涂—高温熔烧—包渗硅化的制备工艺, 研制的 Mo-Pd, Mo-Hf, Si-Hf 涂层, 在 1700 °C 静态空气中的抗氧化时间达到 40 h 以上。我国研究的 Mo-Zr 合金涂层在 1900 °C 下可以使用 10 h<sup>[1]</sup>。

### 1.4 氧化物陶瓷涂层体系

氧化物陶瓷具有熔点高、高温和化学稳定性好以及热膨胀系数小等特点。不与基材反应的惰性氧化物可以用作难熔金属的高温防护涂层, 起到氧的机械阻挡层的作用。涂层的防护机理是基于使氧分子的扩散路程增加至最大; 涂层的失效机理则是氧分子穿过氧化物涂层中的孔隙或裂纹扩散到涂层/基材界面, 因此, 此类涂层大都较厚。

氧化物陶瓷的主要缺点是脆性大, 而且制备过程中涂层内部会形成许多能引发涂层失效的微裂纹, 使得涂层抗氧化性能的分散系数很大, 可靠性低。因此改善涂层的韧性, 提高涂层的致密度, 是现在氧化物陶瓷涂层研究的重点内容。在发展此类涂层时, 所研究的工艺就是避免在氧化物涂层中出现氧分子的短路扩散通道, 如贯穿性裂纹等。惰性氧化物陶瓷涂层体系的一个典型实例就是在钨上烧结  $\text{ThO}_2$ , 涂覆时使用一种金属网纱或网络以缩小氧化物“小瓷砖”的面积, 从而使得涂层能承受热应力而不开裂。

### 1.5 玻璃陶瓷基复合涂层体系

把助溶剂添加到氧化物中通过高温熔炼形成玻璃质或珐琅型(搪瓷)的涂层也能对难熔金属进行高温防护。玻璃-陶瓷涂层自身具备非常高的化学和高温稳定性, 不存在晶界等短路扩散通道, 对氧的阻挡作用极强, 且具备优异的耐烧蚀性能。在搪烧过程中玻璃-陶瓷化学活性增强, 能与基体发生化学反应从而形成良好的界面结合, 且玻璃-陶瓷涂层在裂纹尚未失稳扩展的情况下, 经后续二次加热, 裂纹可通过玻璃相的软化流动实现“自愈合”<sup>[61]</sup>。同时, 玻璃-陶瓷涂层涂覆方便, 搪烧工艺简单, 适用于形状复杂的工件, 且成本低廉。玻璃-陶瓷涂层的破坏机理和惰性氧化物陶瓷涂层的破坏机理一样, 即氧分子通过裂纹向裸露的基材扩散。

玻璃-陶瓷涂层的传统制备工艺是将各种氧化物原料均匀混合后, 在 1500 °C 以上高温熔融形成均匀熔体, 经不同温度核化与晶化, 淬火得到熔块。将熔块磨细得到釉粉, 然后将粉末混合均匀形成空气喷涂料浆或静电喷涂干粉, 涂覆于合金基材上烘干, 然后搪烧而成。

玻璃-陶瓷在高温条件下发生软化、黏度下降, 这有利于玻璃陶瓷涂层在合金基材表面的铺展与成膜。当玻璃-陶瓷涂层的服役环境温度高于其软

化点时,涂层将发生软化而失去刚度,从而导致涂层的阻氧能力和抗高温高速气流冲刷的能力大幅下降。玻璃-陶瓷涂层用于高温防护金属获得成功的事例很多,但大都是在玻璃的固相线温度以下供较低温度使用。此外,玻璃-陶瓷涂层因其本征脆性对裂纹高度敏感,且其承受的热应力难以通过蠕变方式得到释放,涂层极易在冷热循环过程中发生剥落而失效,这使得抗热震性能成为搪瓷涂层在冷热循环服役工况中应用的一个瓶颈问题。

## 2 难熔金属用高温防护涂层发展展望

### 2.1 高温防护需求

21 世纪,以高超音速导弹、航天飞机和可重复使用运载器为代表的高超音速飞行器进入了飞速发展的时代,以高速度、高可靠性为主要技术特征的高超音速飞行器已成为武器系统和航空航天领域的主要发展方向。飞行器在大气层中高速飞行时,由于机体对气流的粘滞作用,飞行器的鼻锥、机翼前缘等部位,要经受瞬时高温和超高温、大热流(数十兆瓦到数百兆瓦)的严酷热环境,材料发生严重的烧蚀。为了降低气动阻力,提出了锐形结构的设计概念,但飞行过程中飞行器的表面温度与其曲率半径的平方根成反比,锐形结构导致气动加热更加厉害,飞行器表面温度更高。由于传统的烧蚀耐热材料烧蚀量大,烧蚀不同步,导致飞行器外形尺寸变化大,严重影响飞行姿态和飞行轨道。因此,锐形结构能否成功应用取决于难熔金属耐超高温、抗烧蚀涂层材料的研发。

我国新一代大容量、长寿命卫星均面临现有 490N 火箭发动机性能偏低的情况,导致卫星携带推进剂剂量偏大、有效载荷偏小、在轨寿命偏低等问题,影响了卫星的总体性能。提高卫星火箭发动机的工作温度,可以提高卫星的真空比冲,真空比冲每提高 20 s 将约减少卫星推进剂总量的 4.5%,发动机真空比冲的提升能够减少卫星变轨推进剂的消耗量,从而延长卫星的使用寿命。卫星火箭发动机工作温度的提高对难熔金属高温防护涂层的性能提出了更高的要求,新一代高性能轨控发动机的燃烧室温度已高于 1800 °C。现有的硅化物涂层体系已难以满足服役要求,亟需开发新型的高温防护涂层材料,并发展相应的涂层制备方法。

传统的硅化物涂层、铝化物涂层、惰性氧化物陶瓷涂层、合金涂层以及贵金属等单一涂层体系,已难以满足难熔金属超高温服役温度、抗热冲击、耐烧蚀(抗热冲刷)、高温自愈合以及长服役寿命等上述服役要求。因此,设计和研发适用于难熔金属的新型超高温防护涂层,并研究相应的重大共性基础问题,成为满足国家这一战略需求的关键,势在必行。

此外,随着宇航材料向轻量化方向的发展,低密度难熔合金的出现也对高温防护涂层提出了新需求,传统的难熔金属涂层材料和涂层制备方法不能简单推广到低密度难熔合金基材上进行使用,必须根据低密度难熔金属的服役环境对涂层材料体系和制备方法进行相应的改性和调整。因此,研发新型的高温防护涂层材料也是适应轻量化这一新需求的必然选择。

### 2.2 潜在高温防护涂层材料及其涂层制备方法

过渡族金属的硼化物、碳化物熔点高,化学稳定性和高温力学性能良好,并兼具优异的抗高温氧化性能<sup>[18]</sup>,这使得它们在超高温领域有着广阔的应用前景。高温下硼化物陶瓷氧化生成以过渡族金属氧化物陶瓷为“骨架”、 $B_2O_3$  玻璃膜为填充剂的复合氧化膜,这一类似“钢筋混凝土”结构的复合氧化膜具备极强的抗高温高速气流冲刷的能力<sup>[62-63]</sup>。此外, $B_2O_3$  玻璃膜生成温度低,相对硅化物涂层而言具备较好的中低温防护能力。硼化物陶瓷通过热压烧结工艺单独作为热端部件<sup>[64]</sup>,或作为碳-碳复合材料的高温防护涂层中的重要组元<sup>[65]</sup>,已经获得了广泛的应用。超高温硼化物陶瓷在不同温度区间的氧化控制步骤和生成的复合氧化膜结构存在着显著差异<sup>[63,66-68]</sup>。当温度升高至 1200 °C 左右时, $B_2O_3$  玻璃膜软化,黏度降低,对氧的阻挡效果有限;当氧化温度进一步升高至  $B_2O_3$  的挥发温度即 1500 °C 时, $B_2O_3$  挥发严重,这导致硼化物陶瓷在高温下氧化速率过快。此外,硼化物陶瓷与难熔合金热膨胀系数失配度大,在冷热循环过程中易发生开裂剥落,而且硼化物陶瓷自身熔点高达 3000 °C 左右,即使在添加助熔剂的情况下采用热压烧结工艺,硼化物块体材料的制备温度也在 2000 °C 左右<sup>[69]</sup>。过高的烧结制备温度也限制了其在难熔合金上的应用,二硼化物用作涂层至今还未曾成功过。通过添加 Si 基化合物(SiC,  $MoSi_2$  等)以及碳化物(ZrC, HfC, TaC

等)第二相对硼化物陶瓷( $\text{HfB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TaB}_2$ 以及 $\text{LaB}_6$ 等)进行改性,提高硼化物陶瓷的超高温抗氧化性能并改善其制备特性,有望在难熔金属表面形成硼化物陶瓷复合超高温防护涂层,在全服役温度范围内为难熔金属热端部件提供防护。

过渡金属碳化物 $\text{ZrC}$ ,  $\text{HfC}$ 和 $\text{TaC}$ 的熔点高于相应的硼化物、氧化物,且抗热震稳定性好、无相变,也被当作潜在的超高温材料。与硼化物在表面形成硼硅玻璃不同,碳化物主要靠在表层与底层之间的金属碳氧化物层来阻止 $\text{O}$ 的扩散以达到抗氧化的目的。这层碳氧化物的烧结性、致密程度等对 $\text{O}$ 的扩散有很大影响。Bargeron等人研究了 $\text{HfC}$ 在 $1400\sim 2100\text{ }^\circ\text{C}$ 的氧化行为,表层氧化膜分为三层:外层为多孔 $\text{HfO}_2$ ;中间是较致密的含碳氧化物( $\text{HfO}_x\text{C}_y$ )层;最里面是残余碳层。其中含碳氧化物层比其他两层能更好地阻碍氧的扩散。在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,形成的氧化物达不到烧结状态,易剥落(即“peeling”过程);在 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时,氧化物有一定程度的烧结,抗氧化性相对较好<sup>[70-72]</sup>。此外,偏离理想化学计量比对抗氧化性也有影响,如 $\text{HfC}$ 形成的氧化膜比 $\text{HfC}$ 的要薄,氧化膜下面的碳化物也少孔、少裂纹、更致密。尽管目前已对这类碳化物进行了许多抗氧化研究,而且已有用于火箭发动机的 $\text{HfC}$ 部件的报道,但抗氧化性差和难烧结等问题依然存在。这使得 $\text{HfC}$ ,  $\text{ZrC}$ 和 $\text{TaC}$ 等材料还较难得到实际应用。相比而言,硼硅玻璃较金属碳氧化物致密,对 $\text{O}$ 的扩散有更好的抑制作用。这也是迄今为止,掺硅硼化物超高温陶瓷得到广泛研究的原因之一。

上述难熔金属的硼化物和碳化物以及它们的改性复合材料都展现出了良好的超高温抗氧化性能,但由于它们自身熔点非常高,使得难以通过常规方法在难熔金属表面制备相应的高温防护涂层。有鉴于此,发展电子束物理气相(EB-PVD)、等离子喷涂(PS)、高速火焰喷涂(HVOF)等先进涂层制备方法,有望解决上述难题。同时有望克服传统料浆涂覆/真空高温熔烧方法难以实现涂层性能、寿命稳定化的局限性,实现涂层组织、成分的均一化和涂层性能的稳定化。

### 3 结语

难熔金属及其合金密度较大,过多使用将大大

降低飞行器的有效载荷。尽管如此,因其他新型材料,如碳基复合材料、陶瓷基复合材料等,也还存在各种问题,不能完全取代难熔金属的地位,在今后很长一段时间内,难熔金属在现代宇航工业中,仍将占据不可或缺的地位。在难熔金属表面施加高温防护涂层,可以消除或缓解基体材料高温力学性能与高温抗氧化性能不能兼顾的矛盾,是解决难熔金属高温抗氧化难题的有效途径。难熔金属高温防护涂层的现状是涂层的高温防护性能还满足不了现代宇航工业中难熔金属热端部件的高温防护需求。因此,研发适用于难熔金属的新型高温防护涂层材料,发展相应的涂层制备方法,并研究相应的重大共性基础问题,是难熔金属高温防护涂层的未来发展方向,也是适应难熔金属超高温应用和轻量化发展趋势的必然选择,将会大力推动我国高超声速飞行器以及新一代高性能姿、轨控火箭发动机等国防尖端武器装备的技术进步,获得显著的军事和经济效益。

### 参考文献:

- [1] 郑欣,白润,王东辉,等. 航天航空用难熔金属材料的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(10): 1871—1875.  
ZHENG Xin, BAI Run, WANG Dong-hui, et al. Research Development of Refractory Metal Materials Used in the Field of Aerospace[J]. Rare Metal Material and Engineering, 2011, 40(10): 1871—1875.
- [2] COCKERAM B V. The Fracture Toughness and Toughening Mechanisms of Wrought Low Carbon Arc Cast, Oxide Dispersion Strengthened, and Molybdenum-0.5 Pct Titanium-0.1 Pct Zirconium Molybdenum Plate Stock[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36: 1777—1791.
- [3] GLENNY E, RESTALL J E. Evaluation of the Properties of Protected Molybdenum and 0.45% Titanium- Molybdenum Alloy[J]. Journal of the Less Common Metals, 1965(9): 367—87.
- [4] EL-GENK M S, TOURNIER J M. A Review of Refractory Metal Alloys and Mechanically Alloyed-oxide Dispersion Strengthened Steels for Space Nuclear Power Systems[J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, 340: 93—112.
- [5] SANDIM H R Z. Recrystallization Behaviour of the Electron Beam Refined Alloy Ta-10%W[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1996, 14: 257—262.
- [6] PEREZ-PRADO M T, HINES J A, VECCHIO K S. Microstructural Evolution in Adiabatic Shear Bands in Ta and Ta-W Alloys[J]. Acta Materialia, 2001, 49: 2905—

- 2917.
- [7] ALAM M Z, RAO A S, DAS D K. Microstructure and High Temperature Oxidation Performance of Silicide Coating on Nb-based Alloy C-103[J]. *Oxidation of Metals*, 2010, 73: 513—530.
- [8] ZHAO L X, GUO X P, JIANG Y Y. Preparation and Structural Formation of Oxidation-resistant Silicide Coatings on Nb-based Alloy by Pack Cementation Technique[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17: 596—601.
- [9] ZHAI J K, MA X, BAI X D, et al. Studies of Modified Si-Cr-Ti Slurry Fusion Coating on C103 Niobium Alloys[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 1994, 15: 499—506.
- [10] LEVY M, FALCO J J, HERRING R B. Oxidation of Columbium and Coated Columbium Alloys[J]. *Journal of Less Common Metals*, 1974, 34(2): 321—343.
- [11] VILASI M, FRANCOIS M, PODOR R, et al. New Silicides for New Niobium Protective Coatings[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 264(1/2): 244—251.
- [12] JACKSON M, ROBERT R, MELINDA A. Oxidation-resistant Coating for Niobium-base Alloys: US, US5721061[P]. 1998-2-24.
- [13] 于金江, 候桂臣, 赵乃仁, 等. 一种含 Re 单晶高温合金的拉伸断裂行为[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, 35(8): 1231—1234.
- YU Jin-jiang, HOU Gui-chen, ZHAO Nai-ren, et al. Tensile and Fracture Behaviour of a Single Crystal Superalloy Containing Re[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2006, 35(8): 1231—1234.
- [14] 王明罡, 田素贵, 于兴福, 等. Re 及温度对单晶镍基合金晶格常数及错配度的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39(2): 268—272.
- WANG Ming-gang, TIAN Su-gui, YU Xing-fu, et al. Influences of Element Re and Temperatures on the Lattice Parameter and Misfit of Single-crystal Nickel-based Superalloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(2): 268—272.
- [15] LIU Y Q, SHAO G, TSAKIROPOULOS P. On the Oxidation Behaviour of MoSi<sub>2</sub>[J]. *Intermetallics*, 2001, 9: 125—136.
- [16] 肖来荣, 蔡志刚, 易丹青, 等. MoSi<sub>2</sub> 涂层的组织结构与高温抗氧化性能[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(6): 1028—1033.
- XIAO Lai-rong, CAI Zhi-gang, YI Dan-qing, et al. Histology and High-temperature Oxidation Resistance of Molybdenum Disilicide Coating[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(6): 1028—1033.
- [17] ZHANG Ping, GUO Xi-ping. Effect of Al Content on the Structure and Oxidation Resistance of Y and Al Modified Silicide Coatings Prepared on Nb-Ti-Si Based Alloy[J]. *Corrosion Science*, 2013, 71: 10—19.
- [18] OPEKA M M, TALMY I G, ZAYKOSKI J A. Oxidation-Based Materials Selection for 2000 °C+ Hypersonic Aerosurfaces: Theoretical Considerations and Historical Experience[J]. *J Mater Sci*, 2004, 39: 5887—5904.
- [19] MEVREL R, DURET C, PICHOR R. Pack Cementation Processes[J]. *Materials Science and Technology*, 1986, 2(3): 201—206.
- [20] BIANCO R, HARPER M A, RAPP R A. Co-Deposition Elements by Halide-activated Pack Cementation[J]. *JOM*, 1991, 43(11): 68—73.
- [21] 何俊, 于斌, 张涛, 等. 钕合金硅化物涂层的制备工艺及改进途径[J]. *航空制造技术*, 2010(1): 74—77.
- HE Jun, YU Bin, ZHANG Tao, et al. Manufacturing Process and Improvement of Silicon Coating on Niobium-based Alloy[J]. *Aeronautical Manufacturing*, 2010(1): 74—77.
- [22] PRICEMAN S, SAMA L. Reliable, Practical Protective Coating for Refractory Metals Formed by Fusion of Silicon Alloy Slurries[J]. *Electrochemical Technology*, 1986, 6(9—10): 315—326.
- [23] RODHAMMER P, KNABL W, SEMPRIMOSCHNIG C, et al. Protection of Nb- and Ta-based Alloys Against High Temperature Oxidation[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1993—1994, 12(5): 283—293.
- [24] 王禹, 陈昊, 郜嘉平. 钕合金表面 Ti-Cr-Si 保护层耐热性研究[J]. *空间科学学报*, 2000, 20(3): 262—270.
- WANG Yu, CHEN Hao, GAO Jia-ping, et al. Study on Heat Resistance of Modified Ti-Cr-Si Silicide Coatings on C-103 Niobium Alloys[J]. *Chinese Journal of Space Science*, 2000, 20(3): 262—270.
- [25] 贾中华. 料浆法制备钕合金和钼合金高温抗氧化涂层[J]. *粉末冶金技术*, 2001, 19(2): 1—3.
- JIA Zhong-hua. High-temperature Oxidation-Resistant Coatings for Columbium Alloy and Molybdenum Alloy With Slurry Method[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2001, 19(2): 1—3.
- [26] R. Mitra. Mechanical Behavior and Oxidation Resistance of Structural Silicides[J]. *International Materials Reviews*, 2006, 51(1): 13—64.
- [27] 张绪虎, 徐方涛, 贾中华, 等. 难熔金属表面高温抗氧化涂层技术现状[J]. *中国材料进展*, 2013, 32(4): 203—210.
- ZHANG Xu-hu, XU Fang-tao, JIA Zhong-hua, et al. Overview of High Temperature Oxidation Resistance Coatings on Refractory Metals[J]. *Materials China*, 2013, 32(4): 203—210.
- [28] 肖来荣, 易丹青, 蔡志刚, 等. 包渗法制备硅化物涂层的结构形貌及形成机理[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2008, 39(1): 48—53.
- XIAO Lai-rong, YI Dan-qing, CAI Zhi-gang, et al. Microstructure and Formation Mechanism of Silicide Coating Prepared by Pack Cementation[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2008, 39(1): 48—53.
- [29] 肖来荣, 许谅亮, 易丹青. 钕合金表面硅化物涂层热震行为研究[J]. *稀有金属*, 2008, 32(3): 257—262.
- XIAO Lai-rong, XU Liang-liang, YI Dan-qing. Study on

- Thermal Shock Behavior of Silicide Coating on Niobium Alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2008, 32(3): 287—262.
- [30] 陈道勇, 贾中华. MoSi<sub>2</sub> 涂层高温抗氧化性能和微观组织[J]. 宇航材料工艺, 2012(1): 100—104.  
CHEN Dao-yong, JIA Zhong-hua. Microstructure and High-temperature Oxidation Resistance of Molybdenum Disilicide Coating[J]. Aerospace Materials and Technology, 2012(1): 100—104.
- [31] 张春基, 吕宏军, 贾中华, 等. 铌钨合金材料在液体火箭发动机上的应用[J]. 宇航材料工艺, 2007(6): 57—60.  
ZHANG Chun-ji, LYU Hong-jun, JIA Zhong-hua, et al. Application of Nb-W Alloys in Liquid Rocket Engine[J]. Aerospace Materials and Technology, 2007(6): 57—60.
- [32] ANDREW M, WANG Ge, ROBERT A R. Oxidation Behavior of Tungsten and Germanium-Alloyed Molybdenum Disilicide Coatings[J]. Materials and Engineering A, 1992, 155(1—2): 199—207.
- [33] GLUSHKO P I, ZMII V I, SEMENOV N A, et al. Stability of Silicide Coatings on Niobium Heated in Air at 1500~1800 °C[J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2003, 42(3): 154—157.
- [34] ZMII V I, RUDENKII S G, BREDIKHIN M Y, et al. High-temperature Oxidation-resistant Coating on Niobium and Its Alloys[J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2008, 47: 255—259.
- [35] TATSUO T, KAZUHISA S. Influences of Al Content and Secondary Phase of Mo<sub>5</sub>(Si,Al)<sub>3</sub> on the Oxidation Resistance of Al Rich Mo(Si,Al)<sub>2</sub>-base Composite[J]. Intermetallics, 2003, 11(7): 721—733.
- [36] KRAKHMALIEV P V. Microstructure and Properties Stability of Al Alloyed MoSi<sub>2</sub> Matrix Composites[J]. Intermetallics, 2004, 12(2): 225—233.
- [37] TABARU T, SHOBU K. Effects of Substitution of Al for Si on the Lattice Variations and Thermal Expansion of Mo(Si,Al)<sub>2</sub>[J]. Intermetallics, 2004, 12(1): 33—41.
- [38] 肖来荣, 蔡志刚, 宋成. Mo(Si,Al)<sub>2</sub> 高温抗氧化涂层的形貌与结构研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2006, 29(3): 50—53.  
XIAO Lai-rong, CAI Zhi-gang, SONG Cheng. Morphology and Structure of Mo(Si,Al)<sub>2</sub> High Temperature Oxidation Resistant Coating[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2006, 29(3): 50—53.
- [39] 曲士昱, 王荣明, 韩雅芳. Nb-Si 系金属间化合物的研究进展[J]. 材料导报, 2002, 16(4): 31—34.  
QU Shi-yu, WANG Rong-ming, HAN Ya-fang. Recent Progress in Research on Nb-Si System Intermetallics[J]. Materials Review, 2002, 16(4): 31—34.
- [40] VISHWANADH B, NAINA R H, MAJUMDAR S, et al. A Study on the Oxidation Behavior of Nb Alloy (Nb-1Zr-0.1C) and Silicide-coated Nb Alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, 44A: 2258—2269.
- [41] ALAM M Z, RAO A S, DAS D K. Microstructure and High Temperature Oxidation Performance of Silicide Coating on Nb-based Alloy C-103[J]. Oxidation of Metals, 2010, 73: 513—530.
- [42] GLUSHKO P I, SEMENOV N A, STRIGUNOVSKII S V, et al. Oxidation Resistant of Niobium Coated with Titanium Disilicide[J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2000, 39 (11/12): 560—563.
- [43] 田晓东, 郭喜平. 铌基超高温合金包埋渗铝改性硅化物涂层结构[J]. 材料热处理学报, 2008, 29(5): 114—118.  
TIAN Xiao-dong, GUO Xi-ping. Structure of Al-modified Silicide Coatings on a Nb-based Ultrahigh Temperature Alloy by Pack Cementation Process[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2008, 29(5): 114—118.
- [44] 齐涛, 郭喜平. 铌硅化物基超高温合金 Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共渗涂层的组织及其高温抗氧化性能[J]. 无机材料学报, 2009, 24(6): 1219—1225.  
QI Tao, GUO Xi-ping. Microstructure and High Temperature Oxidation Resistance of Si-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Co-deposition Coatings Prepared on Nb-silicide-based Ultrahigh Temperature by Pack Cementation Process[J]. Journal of Inorganic Materials, 2009, 24(6): 1219—1225.
- [45] 张艺, 郭喜平. 铌硅基超高温合金 Si-Ce 共渗层的组织及高温抗氧化性能[J]. 材料热处理技术, 2012, 41(20): 134—137.  
ZHANG Yi, GUO Xi-ping. Microstructure and High Temperature Oxidation Resistance of Si-Ce Co-deposition Coating on Nb-Si Based Ultrahigh Temperature Alloy[J]. Materials and Heat Treatment, 2012, 41(20): 134—137.
- [46] CARD S R, CHARITY L. Historical Evolution of the Space Shuttle Primary and Vernier Reaction Control Pocket Engine Designs[R]. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2006: 2006—4892.
- [47] 肖来荣, 李威, 许谅亮, 等. 铌合金表面硅化物涂层的界面结构[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2011, 16(6): 843—848.  
XIAO Lai-rong, LI Wei, XU Liang-liang, et al. Interfacial Microstructure of Silicide Coatings on Niobium Alloy[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2011, 16(6): 843—848.
- [48] 徐方涛, 张绪虎, 贾中华. 姿/轨控液体火箭发动机推力室高温抗氧化涂层[J]. 宇航材料工艺, 2012(1): 25—29.  
XU Fang-tao, ZHANG Xu-hu, JIA Zhong-hua. High Temperature Oxidation Resistance Coatings on Attitude or Orbit Control Engine Thruster Chamber[J]. Aerospace Materials & Technology, 2012(1): 25—29.
- [49] 蔡圳阳, 肖来荣, 余宸旭, 等. Nb-Ti-Al 合金及其硅化物涂层的高温氧化行为[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2013, 18(1): 94—101.  
CAI Zhen-yang, XIAO Lai-rong, YU Chen-xu, et al. High Temperature Oxidation Behavior of Nb-Ti-Al Alloy and Its Silicide Coating[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2013, 18(1): 94—101.
- [50] 王禹, 郜嘉平, 李云鹏, 等. 铌合金硅化物涂层的结构及高温抗氧化性[J]. 无机材料学报, 2000, 15(1): 143—

149.  
ZUO Yu, GAO Jia-ping, LI Yun-peng, et al. Microstructure and Oxidation-resistance of Silicide Coatings on C103 Niobium Alloy[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, 15(1): 143—149.
- [51] TERENTIEVA V S, BOGACHKOVA O P, GORIATCHEVA E V. Method for Protecting Products Made of a Refractory Material Against Oxidation, and Resulting Products: United States: US5677060[P]. 1997-10-14.
- [52] 唐勇, 杜继红, 李争显, 等. 铌及铌合金高温抗氧化防护涂层研究[J]. *表面技术*, 2009, 28(5): 42—44.  
TANG Yong, DU Ji-Hong, LI Zheng-Xian, et al. The Study on the High Temperature Oxidation Resistance Coating on Niobium and Nb-Base Alloy[J]. *Surface Technology*, 2009, 38(5): 42—43.
- [53] 李争显. 铌合金表面高温抗氧化涂层[J]. *稀有金属快报*, 2006, 25(4): 6—9.  
LI Zheng-xian. High Temperature Oxidation Resistant Coating on Nb Alloy Surface[J]. *Rare Metals Letters*, 2006, 25(4): 6—9.
- [54] KIYOTAKA M, TAKAYUKI K, TATSUYA O. Aluminide Coating on Niobium by Arc Surface Alloying[J]. *Materials Transactions*, 2003, 44(5): 861—865.
- [55] STRIFE J R, SHEEHAN J E. Ceramic Coatings for Carbon-Carbon Composites[J]. *Ceramic Bulletin*, 1988, 67(2): 369—374.
- [56] SCHNEIDER S J. High Temperature Thruster Technology for Spacecraft Propulsion[J]. *Acta Astronautica*, 1992, 28: 115—125.
- [57] 吴王平, 陈照峰, 从湘娜, 等. 难熔金属高温抗氧化铱涂层的研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2013, 42(2): 435—440.  
WU Wang-ping, CHEN Zhao-feng, CONG Xiang-na, et al. Review on High-temperature Oxidation-Resistant Iridium Coating for Refractory Metals[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, 42(2): 435—440.
- [58] HIDEKI H, SHUICHI M, SHUJI H. Potential of Ir-Al Base Alloys as Ultrahigh-temperature Smart Coating[J]. *Intermetallics*, 2000(8): 1081—1090.
- [59] WORRELL W L, LEE K N. High Temperature Alloys: US, US6127047[P]. 2000-10-0 j3.
- [60] LAWTHERS D D. Development of Coatings for Protection of High Strength Tantalum Alloys in Severe High Temperature Environments[R]. AD-830322, 1985.
- [61] DONALD I W, MALLINSON P M, METCALFE B L, et al. A Recent Developments in the Preparation, Characterization and Application of Glass-and Glass-Ceramic-to-Metal Seals and Coatings[J]. *Journal of Material Science*, 2011, 46: 1975—2000.
- [62] WILLIAM G F, GREGORY E H, INNA G T, et al. Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(5): 1347—1364.
- [63] PARTHASARATHY T A, RAPP R A, OPEKA M, et al. A Model for the Oxidation of ZrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub> and TiB<sub>2</sub>[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55: 5999—6010.
- [64] ZHANG Xing-hong, HU Ping, HAN Jie-cai, et al. Ablation Behavior of ZrB<sub>2</sub>-SiC Ultra High Temperature Ceramics Under Simulated Atmospheric Re-entry Conditions[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68: 1718—1726.
- [65] LI He-jun, YAO Dong-jia, FU Qian-gang, et al. Anti-oxidation and Ablation Properties of Carbon/Carbon Composites Infiltrated by Hafnium Boride[J]. *Carbon*, 2013, 52: 418—426.
- [66] PARTHASARATHY T A, RAPP R A, OPEKA M, et al. A Model for the Oxidation of ZrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub> and TiB<sub>2</sub>[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55: 5999—6010.
- [67] GASCH M, ELLERBY D, IRBY E, et al. Processing, Properties and Arc Jet Oxidation of Hafnium Diboride/Silicon Carbide Ultra High Temperature Ceramics[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39: 5925—5937.
- [68] GAO Zeng-hua, XU Jing-jun, ZHANG Zhong-wei, et al. Effects of ZrB<sub>2</sub> and SiC Dual Addition on the Oxidation Resistance of Graphite at 1600 ~ 2000 °C[J]. *Corrosion Science*, 2013, 76: 182—191.
- [69] GUO Shu-qi. Densification of ZrB<sub>2</sub>-based Composites and Their Mechanical and Physical Properties: A Review[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29: 995—1011.
- [70] BARGERON C B, BENSON R, NEWMAN R, et al. Oxidation Mechanisms of Hafnium Carbide and Hafnium Diboride in the Temperature Range 1400 °C to 2100 °C [J]. *Johns Hopkins APL Technical Digest*, 1993, 14(1): 29—36.
- [71] BARGERON C B, BENSON R C, JE A N, et al. Oxidation of Hafnium Carbide in the Temperature Range 1400 °C to 2060 °C[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76(4): 1040—1046.
- [72] BARGERON C B, BENSON R C. X-ray Microanalysis of a Hafnium Carbide Film Oxidized at High Temperature[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1988, 36(1-2): 111—115.