

CVD 铱涂层/铼基复合喷管研究进展

胡昌义 邓德国 高逸群

(昆明贵金属研究所 昆明 650221)

尹志民

(中南工业大学 长沙 410083)

文 摘 介绍了高温抗氧化铱涂层/铼基复合喷管的化学气相沉积(CVD)制备工艺,并就铱、铼的有关性能,CVD 铱/铼复合材料中元素的扩散,铱/铼合金的氧化行为及寿命预测等理论研究作了评述。

关键词 CVD,铱,铼,喷管

The Development of CVD Iridium-coated Rhenium Thruster

Hu Changyi Deng Deguo Gao Yiqun

(Kunming Institute of Precious Metals Kunming 650221)

Yin Zhiming

(The Centr-south University of Technology Changsha 410083)

Abstract An introduction is presented for the CVD process of the high temperature, oxidation-resistant iridium coated-rhenium thruster. Some studies about the related properties of iridium and rhenium, the diffusion of the elements in Ir/Re composite material, the oxidation behavior of Ir - Re alloys and the life prediction of iridium coated-rhenium thruster are summarized.

Key Words CVD, Iridium, Rhenium, Thruster

1 前言

应用于空间飞行器轨道导入和姿态控制的液体火箭发动机一般使用涂有二硅化物保护层的钨合金作燃烧室喷管。由于基材熔点和涂层性能所限,这类发动机的上限工作温度不超过 1 400℃。为了保证运行温度低于上限工作温度,约占总量 30% ~ 40%的燃料需用于燃烧室室壁的冷却^[1],使得卫星所携带的推进剂构成其质量来源的主要部分^[2]。这不仅增加发射费用,而且往往是推进剂的耗尽限制了卫星的工作寿命。因此,任何有助于减少推进剂消耗的措施必将带来巨大的经济利益^[3]。本世纪 80 年代中期,美国国家航空与宇宙航行局(NASA)开

始开发不用燃料冷却的新一代高温抗氧化推进器^[2,4,5]。这一计划的关键是要找出适于在 2 200℃下工作的推进器喷管候选材料,焦点集中在基体材料和抗氧化保护层上。没有找到一种单体材料能够经受高温发动机的这种温度和氧化环境。曾经考虑用难熔金属、陶瓷、陶瓷复合材料和碳/碳作为基体材料;铂族金属和合金,Engel - Brewer 化合物,陶瓷以及硅化物作涂层。评估选材时考虑的主要因素有^[6]:(1)高温强度;(2)抗氧化性能;(3)热膨胀系数;(4)耐热冲击性;(5)可制备特性和粘附性能等。基于以上这些条件,铼被选作高温发动机喷管基体材料,铱作为铼的抗氧化保护涂层。铼具有仅次于

收稿日期:1998-02-18

胡昌义,1963 年出生,硕士,高级工程师,主要从事高温合金及钎焊料的研究工作

宇航材料工艺 1998 年 第 3 期

— 7 —

钨的高熔点(3 180℃),高温下极高的强度,室温下具有一定的塑性且无塑—脆转变温度,以及可用化学气相沉积法(CVD)制备成型等特性。选用铱作为铱的抗氧化涂层是由于它的合适的熔点(2 443℃),良好的抗氧化性能,与铱相接近的热膨胀系数,以及可用 CVD 法在铱上形成粘附层等特性^[1]。美国 Ultramet 公司用 CVD 技术已成功制备出低推力的铱涂层 / 铱基复合喷管,发动机燃烧室的工作温度可达 2 200℃。由于去除了燃料膜的冷却而使发动机的比冲性能大幅度提高^[6]。下面分别就铱/铱复合材料的有关性能研究进展和喷管的制备工艺过程作一分析介绍。

2 铱和铱的有关性能

文献[2]在附录中汇总了金属铱有关性能的研究结果,并与其它难熔金属或铂族金属的相应性能进行了对比。

2.1 力学性能

图 1 显示在较高的温度下,铱具有比其它难熔金属更高的抗拉强度。不过,不同的制备方法和不同工艺对铱的力学性能有显著的影响^[7,8]。表 1 列出了不同的制备方法所得铱材的屈服强度。可以看出粉末冶金冷轧态铱的屈服强度最高,说明加工强化是提高铱的力学性能的一个有效途径^[5]。

表 1 不同方法制备的铱的屈服强度^{[8]*}

工艺方法	室温 $\sigma_{0.2}$ /MPa	1088 K $\sigma_{0.2}$ /MPa	1644 K $\sigma_{0.2}$ /MPa
RS	566	533	367
RS	591	516	370
CVD	307	400	345
CVD	284	390	267
CVD	310	358	200
CVD	297	317	138
HIP	236	254	180
HIP	232	264	191
PM	227	207	151
PM	207	221	145

* RS:粉末冶金态; CVD:化学气相沉积; HIP:热等静压态; PM:粉末冶金态。

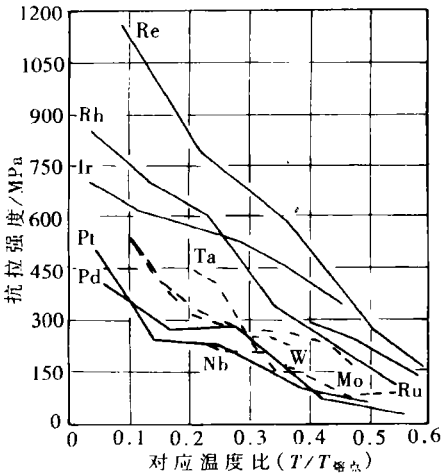


图 1 退火态难熔金属和铂族金属的抗拉强度与温度的关系

2.2 氧化特性

图 2^[9]比较了几种难熔金属和铂族金属在流动空气中的氧化速率与温度的关系。铱具有良好的阻止氧元素扩散的性能。铱与钨相似,属易氧化元素,在较低的温度下即生成挥发性的氧化物^[10,11]。在流动的空气中,铱的氧化速率随空气流速的增加而增加,并逐渐达到一最大氧化速率。预定的工作温度下铱的氧化是严重的,作为高温结构材料使用时要有涂层保护^[2]。

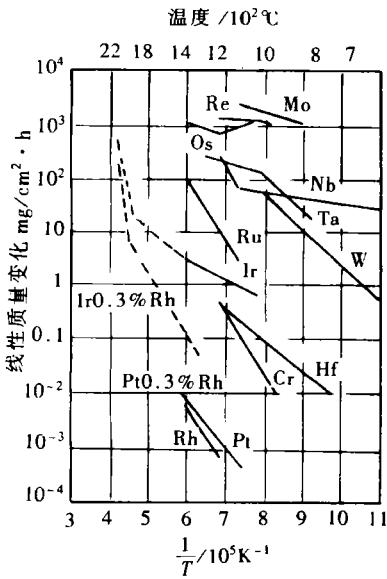


图 2 难熔和铂族金属的氧化

3 铱涂层/铱基复合喷管制备工艺

图3是CVD法制备铱涂层/铱基复合喷管的工艺简图^[6]。首先,用钼加工成喷管内表面模型形状;第二步,用CVD工艺在钼模型表面沉积50 μm的铱层;第三步,再在铱层上用CVD法沉积1000 μm厚的铱;最后用化学方法去除钼芯即可得到内表面有铱涂层的铱喷管。

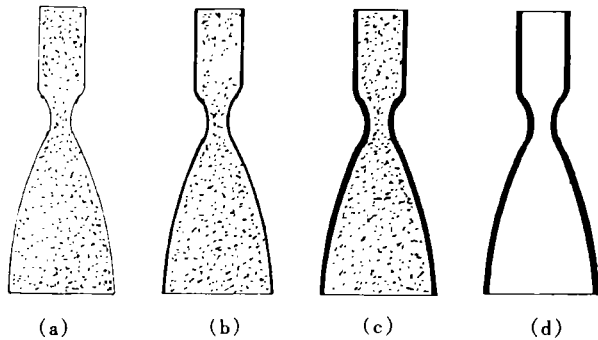


图3 CVD法制备铱-铱推进器的工艺简图

(a) 钼芯; (b) 钼芯上沉积50 μm厚的铱;
(c) 在铱层上沉积1000 μm厚的铱; (d) 化学方法去除钼芯。

铱的化学气相沉积可采用 ReCl_5 热分解或 ReF_6 氢气还原法沉积^[6,12,13]。

其沉积反应如下:

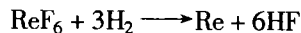
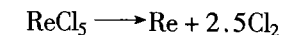


图4是采用 ReCl_5 热分解沉积 Re 的装置图。氯气通入加热到500℃的装有 Re 的容器中,形成 ReCl_5 。 ReCl_5 气体通过用感应加热法加热到1200℃的模型构架, ReCl_5 在热的模型表面发生分解而沉积出 Re。

铱的沉积利用乙酰丙酮铱热分解法^[1,6]。图5是乙酰丙酮铱沉积铱的装置示意图。将固态乙酰丙酮铱(分子式简写 Irac-ac)加热到升华的温度以上,气态 Irac-ac 被运载气体输运到已加热的基材。在基材表面 Irac-ac 发生热分解反应而使 Ir 沉积下来。CVD制备 Ir/Re 复合材料成功的关键取决于最佳沉积参数的确定^[1]。这些参数包括:被沉积材料气体化合物;基体温度;气体浓度、流速和压力;反应室的几何尺寸及涂层厚度等。

宇航材料工艺 1998年 第3期

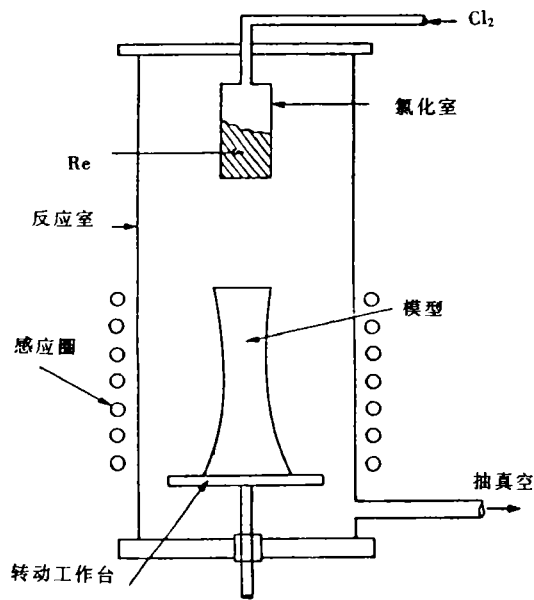


图4 铱的CVD装置示意图

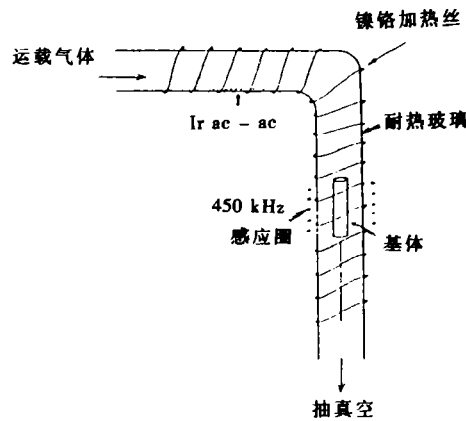


图5 铱的CVD装置示意图

4 铱/铱喷管材料中的扩散、氧化及寿命预测

按照设想,衬铱的铱喷管的破坏机制应是扩散—蒸发控制的过程^[2],在工作温度下,Re扩散到Ir涂层中。Ir表面Re的浓度达到一定数量时,材料表面易于氧化而逐渐去除。涂层某些氧化较快处就会产生空洞,使Re基体直接暴露于氧化气氛中而导致喷管的损毁。Re元素的扩散和Ir涂层表面的氧化速率决定了复合材料的工作寿命。

Hamilton^[14]应用电子探针扫描技术研究了CVD Ir/Re复合材料中Re和Ir的扩散行为,证实了以上喷管材料的破坏机制。研究结论主要有:(1)高温下

大量 Re 向 Ir 涂层中扩散,而 Ir 向 Re 中的扩散却极少;(2)Re 沿 Ir 晶界的扩散比体扩散快得多;(3)Re 在 Ir 涂层中的浓度分布可按半无限大介质模型进行处理,扩散系数与温度的关系符合 Arrhenius 公式。俄歇能谱研究显示^[4],Re 和 Ir 的晶界均有一定数量的杂质碳元素。认为碳对 Re 和 Ir 的扩散会发生影响,并极力主张对碳的问题给予关注。

采用热重分析(TGA)研究 Ir 及 Ir-Re 合金在模拟工作环境(0.5% O₂)中的氧化速率^[2]。在 1 540℃ 的温度下材料的衰减速率分别是 0.15 μm/h (Ir), 0.36 μm/h(Ir-20%Re)和 58.1 μm/h(Ir-40%Re)。如果将氧气含量提高至 67%,Ir 和 Ir-20%Re 的衰减速率分别为 0.86 μm/h 和 2.43 μm/h。这些实验数据表明:(1)氧气分压对材料的衰减速率有重大影响;(2)Ir-20%Re 的氧化衰减速率明显高于纯 Ir。因此,将 Ir/Re 复合喷管寿命极限设置在 Ir 涂层内表面 Re 的浓度达到 20%之时^[1]。另外,2 200℃ 循环氧化试验表明纯 Ir 的衰减速率为 1.35 μm/h。基于以上试验结果和扩散研究中得出的扩散系数计算值,预测铱涂层/铱基复合喷管的寿命为 17 h 左右^[2]。这个寿命估计似乎有些保守,因为已有一个 22 N 的发动机在 2 200℃ 试验运行 17 h 而没有任何破坏的迹象^[6]。准确的寿命预测需对涂层材料的氧化速率和机制作进一步的研究^[4]。

参考文献

- 1 Harding J T, Kazaroff J M, Appel M A. Iridium-coated rhenium thrusters by CVD. NASA TM—101 309,1988:10
- 2 Wooten J R, Lansaw P T. High-temperature, oxidation-resistant thruster research. NASA CR—185 233,1990:282
- 3 Schoenman L, Rosenberg S D, Jassowski D M. Test experience, 490-N high-performance [321-s Specific Impulse] engine. Journal of Propulsion and Power, 1995;11(5):992

- 4 Jassowski D M. Advanced small rocket chambers basic program and option II-fundamental processes and material evaluation. NASA CR—195 349,1993:352
- 5 Jassowski D M, Schoenman L. Advanced small rocket chambers option 3-110 1bf Ir-Re rocket volume I. NASA CR—195 435,1995:678
- 6 Schneider S J. High-temperature thruster technology for spacecraft propulsion. 1AF-91- 54,1991:16
- 7 Biaglow J A. Rhenium material properties. AIAA95—2 398,1995:15
- 8 Mittendorf D. The effect of manufacturing processes on the mechanical integrity of rhenium. AIAA97—2 675,1997:8
- 9 Harding J T, Fry V R. Oxidation protection of refractory materials by CVD coatings of Iridium and other platinum group metals. Precious Metals. Lake tahoe: Nevada, International Precious Metals Institute, Rao U V ed.1986:431~437
- 10 Gulbransen E A, Brassart F A. Oxidation of rhenium and a rhenium-8% titanium alloy in low environments at oxygen pressures of 1~10 torr and at 800~1400℃. J. Less-Common Metals, 1968;14:217
- 11 Phillips W L, Jr. The rate of oxidation of rhenium at elevated temperature in air. J. Less-Common Metals, 1963;5:97
- 12 Federer J I, Schaffhauser A C. Chemical vapor deposition and characterization of tungsten-rhenium Alloys. In:Glaski F A ed. Proceedings of the 3rd international conference on chemical vapor deposition, Salt Lake City, Utah: Hinsdale, ANS,1972:242~252
- 13 Scherwood P J. The relation between the mechanical properties and the microstructure of chemically vapor deposition (CVD) tungsten and rhenium. In:Glaski F A ed. Proceedings of the 3rd international conference on chemical vapor deposition, Salt Lake City, Utah: Hinsdale, ANS, 1972:728~739
- 14 Hamilton J C, Yang N Y C, Clift W M et al. Diffusion mechanisms in iridium-Coated rhenium for high-temperature, Radiation-cooled Rocket Thrusters. AIAA91-2 215,1991:18