

等离子喷涂制备 $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 复合涂层及其抗氧化性能

毛金元^{1,2}, 刘敏², 毛杰², 邓春明², 曾德长¹, 徐林³

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640; 2. 广州有色金属研究院 新材料研究所, 广州 510650; 3. 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

摘要: 采用喷雾干燥与真空烧结技术制备出不同 MoSi_2 含量的 $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 球形团聚粉末, 并以平均粒径为 $30\ \mu\text{m}$ 的 $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 团聚粉末为原料, 利用大气等离子喷涂法在 C/C 复合材料表面制备包覆完整的 $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 复合涂层, 借助 XRD、SEM 等对涂层的组织结构以及涂层的抗氧化性能进行了研究。结果表明: $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 涂层结构均匀致密, 结合强度达到 $7.2\ \text{MPa}$ 。适当含量的 MoSi_2 , 可以提高涂层的抗高温氧化性能; $\text{ZrB}_2\text{-40wt\%MoSi}_2$ 涂层 C/C 复合材料试样在 1500°C 静态空气中氧化 $9\ \text{h}$, 失重率仅为 1.7% , 涂层具有良好的自愈合能力, 表现出优异的抗高温氧化性能。

关键词: 喷雾干燥; C/C 复合材料; $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 复合涂层; 等离子喷涂; 抗氧化性能

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Oxidation-resistance of $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ Composite Coatings Prepared by Atmospheric Plasma Spraying

MAO Jin-Yuan^{1,2}, LIU Min², MAO Jie², DENG Chun-Min², ZENG De-Chang¹, XU Lin³

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Institute of New Materials, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China; 3. Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

Abstract: Agglomerated $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ composite powders with different contents of MoSi_2 were successfully prepared by spray drying and vacuum sintering. Then $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ composite coatings were deposited on C/C composites by atmospheric plasma spraying (APS) using $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ composite powders with average size of $30\ \mu\text{m}$ as raw material. The microstructure and anti-oxidation performance of coatings were characterized by XRD, SEM, etc. It could be found out that the microstructure of $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ composite coatings was dense with bonding strength up to $7.2\ \text{MPa}$. And oxidation-resistance of composite coating at high temperature could be improved by appropriate addition of MoSi_2 . The weight loss of C/C composites coated by $\text{ZrB}_2\text{-40wt\%MoSi}_2$ coating was only 1.7% after $9\ \text{h}$ in air at 1500°C . The coating exhibited good self-sealing performance and excellent anti-oxidation ability.

Key words: spraying drying; C/C composite; $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ composite coatings; atmospheric plasma spraying; anti-oxidation performance

碳纤维增强碳基体复合材料(C/C 复合材料)具有高比模量、高比强度、高温力学性能好、尺寸稳定性好等一系列优异性能,尤其是其强度随温度升高不降反升,特别适合在物理、化学、力学稳定性

且可靠性要求极高的高温及超高温环境下使用^[1-3]。但是 C/C 复合材料在氧化气氛中极易氧化,从而导致其失效,因此,必须解决 C/C 复合材料的氧化问题。

目前,提高 C/C 复合材料抗氧化能力最重要的

方法是在 C/C 复合材料基体上制备硅化物、碳化物、硼化物等复合涂层。据研究, ZrB₂(熔点为 3040℃)具有高的热导率和良好的抗热震性能, 其氧化后生成的 ZrO₂ 熔点高达 2690℃, 是一种典型的热障材料, 可在高温环境下使用^[4]; MoSi₂ 氧化生成物之一 SiO₂, 在高温下具有流动性, 可以起到封填裂纹和孔洞的作用, 同时 SiO₂ 可以阻止氧向基体扩散, 从而表现出优异的高温抗氧化性能^[5]。因此, 很多研究者^[6-9]采用包埋法、溅涂法、CVD 法等 在 C/C 复合材料表面制备 ZrB₂/MoSi₂ 涂层。但是上述方法都属于高温制备方法, 对 C/C 复合材料基体热损伤较大, 并且涂层还有厚度不均匀, 效率低等缺点。

等离子喷涂法是一种利用等离子焰流将原料粉末加热至熔融或半熔融状态, 然后高速喷射到基体表面形成涂层的制备方法。该方法具有效率高、尺寸精度可控、涂层厚度均匀、且对基体热损伤小等一系列优点, 非常适合于制备耐高温抗氧化涂层^[10-13]。目前, 有少数研究者^[14]将等离子喷涂法和其他方法(如包埋法)联合起来, 在 C/C 复合材料表面制备抗高温氧化涂层, 但是仅利用等离子喷涂法直接在 C/C 复合材料表面制备抗高温氧化涂层的相关研究报道很少^[15-17]。

本实验采用自制的 ZrB₂-MoSi₂ 球形团聚粉末为原料, 利用大气等离子喷涂设备在 C/C 复合材料基体表面制备均匀致密的 ZrB₂-MoSi₂ 复合涂层, 并研究了不同 MoSi₂ 含量的 ZrB₂-MoSi₂ 复合涂层在 1500℃ 静态空气 中对 C/C 复合材料的抗氧化防护性能。

1 实验方法

选用平均粒径为 1~3 μm 的 ZrB₂ 和 MoSi₂ 粉末(如图 1 所示)为原料, 加入粘结剂, 利用行星式球磨机球磨 24 h, 得到组分均匀的 ZrB₂-MoSi₂ 料浆; 再利用 PGZ-10KL 型离心喷雾干燥机对料浆进行喷雾造粒; 最后将得到的 ZrB₂-MoSi₂ 团聚粉末置于真空烧结炉中进行真空热处理, 得到流动性良好、强度较高的 ZrB₂-MoSi₂ 球形团聚粉末(如图 2 所示), 具体工艺过程详见文献[18]。

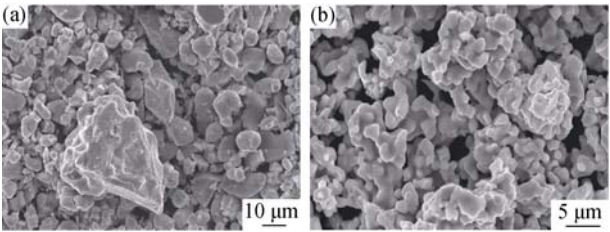


图 1 ZrB₂(a)和 MoSi₂(b)粉末原料微观形貌
Fig. 1 Morphologies of ZrB₂ (a) and MoSi₂ (b) starting materials

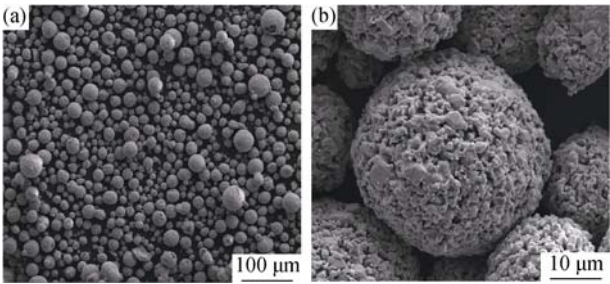


图 2 ZrB₂-MoSi₂ 球形团聚粉末 SEM 照片
Fig. 2 Morphologies of agglomerated ZrB₂-MoSi₂ composite powders at low magnification (a); and high magnification of single powder (b)

本实验选用密度为 1.6 g/cm³ 的 C/C 复合材料作为基体, 尺寸为 ϕ12 mm×40 mm, 用 320 号砂纸粗化备用。喷涂粉末为上述自制的平均粒径为 30 μm 的 ZrB₂-MoSi₂(其中 MoSi₂ 质量百分比分别为 30%、40%、50%)团聚粉末, 实验设备是德国 GTV 公司生产的 MF-P1000 型大气等离子喷涂系统, 喷涂工艺参数见表 1。为了方便说明, MoSi₂ 含量为 30wt%、40wt%、50wt% 的 ZrB₂-MoSi₂ 复合涂层依次标记为 ZM30、ZM40、ZM50。

高温氧化实验在 1500℃ 静态空气 中进行, 被涂层包覆的 C/C 复合材料样品称重后直接置于 1500℃ 电阻炉内, 保温一定时间(1、3、4、5、7、9h)后, 随炉冷却并称重(天平精度为 0.1 mg), 计算氧化前后样品的质量变化率。

按照 ASTM C633-79 标准, 用粘接拉伸实验法测量涂层与基体的结合强度。拉伸试验采用深圳高品检测设备有限公司生产的 GP-TS 2000M 型电子万能试验机, 粘接剂为美国 Cytec 公司的 FM1000 型粘接剂。采用 PANalytical 型 X 射线衍射仪(XRD)对氧化前后试样的物相进行分析, 采用 NOVA

表 1 大气等离子喷涂 ZrB₂-MoSi₂ 涂层工艺参数
Table 1 APS parameters for ZrB₂-MoSi₂ coatings

Current/A	Voltage/V	Flux of Ar/ (L·min ⁻¹)	Flux of H ₂ / (L·min ⁻¹)	Powder feed rate/ (g·min ⁻¹)	Distance/mm
700	75	40	11	7	110

NanoSEM 430 型扫描电子显微镜(SEM)和配套的能谱仪(EDS) 分析涂层的显微组织和形貌。

2 结果与讨论

2.1 $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 涂层的微观结构和相分析

图 3 为 $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 涂层的 XRD 图谱, 由图可知, 涂层主要由 ZrB_2 和 $\text{MoSi}_2(\text{t})$ 相组成, 还含有少量 Mo_5Si_3 和 $\text{MoSi}_2(\text{h})$ 相。 Mo_5Si_3 相的存在, 说明涂层在喷涂过程发生了轻微氧化。另外, 粉末经过高温等离子焰流时, MoSi_2 由稳定的四方相(t)向不稳定的六方相(h)发生转变。

图 4 为 $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 涂层的抛光截面 SEM 照片, 可以看出涂层组织致密, 呈现出典型的层状结构。ZM30、ZM40、ZM50 的涂层孔隙率依次为 3.3%、2.2%、1.3%。孔隙率都较低, 均不超过 5%, 这主要是因为喷涂所用的自制球形团聚粉末两相混合比较均匀, 且在等离子焰流中熔化得比较充分所致, 但是孔隙率随着 MoSi_2 含量增加呈现降低趋势。另外, 由于 MoSi_2 的热膨胀系数相对较大(C/C 复合材料、 ZrB_2 和 MoSi_2 热膨胀系数分别为 1.2×10^{-6} 、 6.3×10^{-6} 和 $8.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 所以添加较多的 MoSi_2 会导

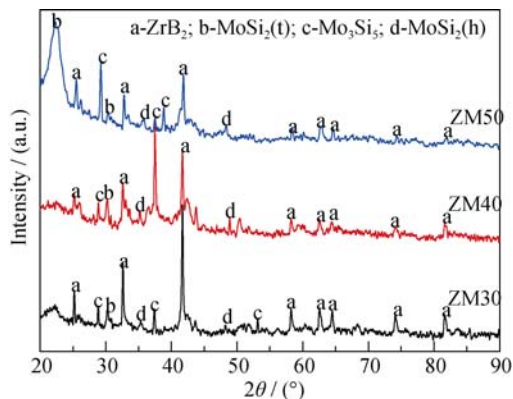


图 3 喷涂态 $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 复合涂层的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of as-sprayed $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ composite coatings

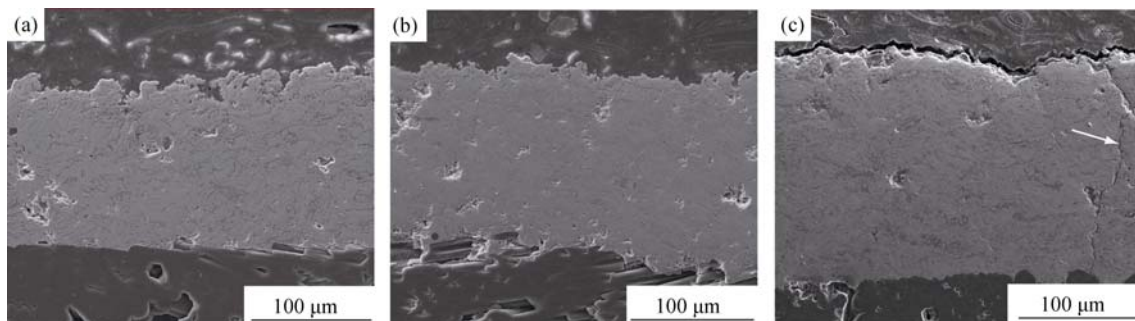


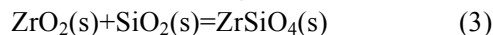
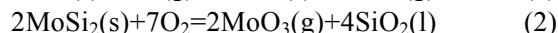
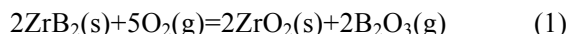
图 4 $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 复合涂层的抛光截面 SEM 照片
Fig. 4 Polished cross-section morphologies of as-sprayed $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ composites coatings
(a) ZM30; (b) ZM40; (c) ZM50

致涂层中内应力增加, 因此 $\text{ZrB}_2\text{-50wt\%MoSi}_2$ 涂层中出现了贯穿裂纹(图中箭头所指)。经测试, ZM40 涂层与 C/C 复合材料基体间结合强度达到 7.2 MPa。

2.2 $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 涂层抗氧化效果与机理分析

图 5 为涂覆有 $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 复合涂层的 C/C 复合材料在 1500°C 氧化过程中的质量变化曲线, 可以看出三种不同 MoSi_2 含量的 $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 复合涂层保护的 C/C 复合材料在氧化过程中质量变化都表现出先增重后失重。但是涂覆有 $\text{ZrB}_2\text{-40wt\%MoSi}_2$ 涂层的 C/C 复合材料试样氧化 5 h 还表现为增重, 且氧化 9 h 后失重率仅为 1.7%, 呈现出良好的抗高温氧化性能。相比之下, ZM30 和 ZM50 涂层保护的 C/C 复合材料试样氧化 9 h 后的失重率分别高达 38.8%、27.2%。

图 6 为 $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 复合涂层经 1500°C 氧化 9 h 的 XRD 图谱, 可以看出经 1500°C 氧化 9 h 后 ZM50 样品主相是 ZrSiO_4 , 另含少量 SiO_2 、 ZrO_2 ; 而 ZM30 和 ZM40 样品主要含有 ZrO_2 和 SiO_2 , ZrSiO_4 含量相对较低。根据 ZrB_2 和 MoSi_2 的氧化行为, $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 复合涂层在 1500°C 空气中主要发生以下反应:



其中反应(3)的发生主要有两个过程^[18]: (1) ZrO_2 和 SiO_2 在 1500°C 共存, SiO_2 扩散并溶解进 ZrO_2 晶格中; (2) 当 SiO_2 的含量达到一定值时, 与 ZrO_2 发生反应生成 ZrSiO_4 。上述反应产物中, SiO_2 在 1500°C 呈熔融的玻璃态, 具有良好的“封孔”作用, 并因其极低的氧扩散系数, 阻止了氧向基体扩散; ZrO_2 和 ZrSiO_4 熔点较高, 在 1500°C 呈固相, 对高温时熔融玻璃态 SiO_2 的自愈合流动起到很好的“骨架”支撑作用^[9]。

图 7 为 $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 复合涂层经 1500°C 氧化 9 h 后断口 SEM 照片。从图中可以看出, $\text{ZrB}_2\text{-40wt\%MoSi}_2$ 涂层经 1500°C 氧化 9 h 后结构仍然比较致密, 而 ZM30 和 ZM50 涂层断口中均可以观察到较多孔洞。

图 8 为 $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 复合涂层经 1500°C 氧化 9 h

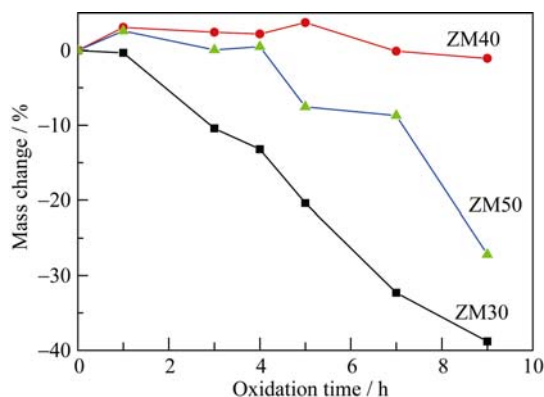


图 5 $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 涂层包覆 C/C 复合材料在 1500°C 下氧化动力学曲线

Fig. 5 Isothermal oxidation curves of $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ coated C/C composites at 1500°C in air

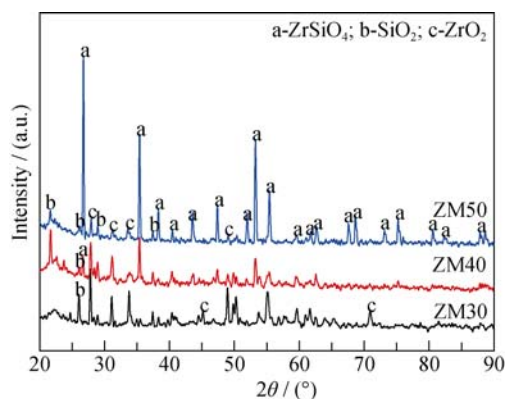


图 6 $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 复合涂层在 1500°C 氧化 9 h 后 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ composite coatings after oxidation at 1500°C in air for 9 h

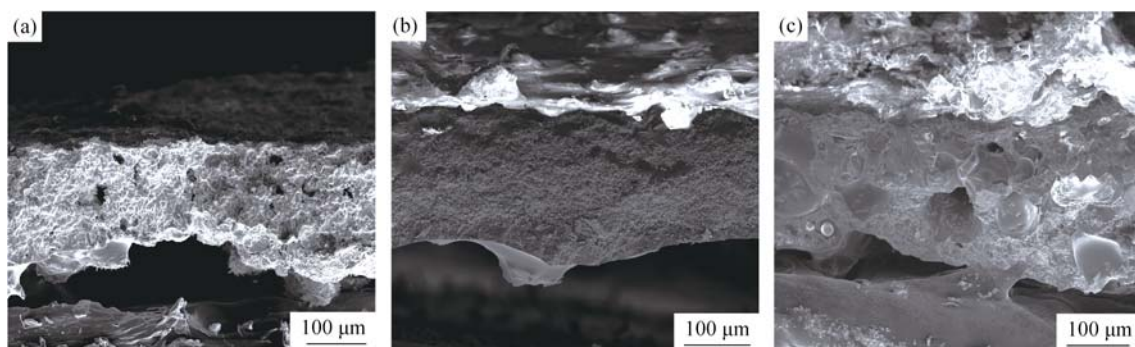


图 7 $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 复合涂层在 1500°C 氧化 9 h 后的断口 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of fracture surfaces of $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ composite coatings after oxidation at 1500°C for 9 h
(a) ZM30; (b) ZM40; (c) ZM50

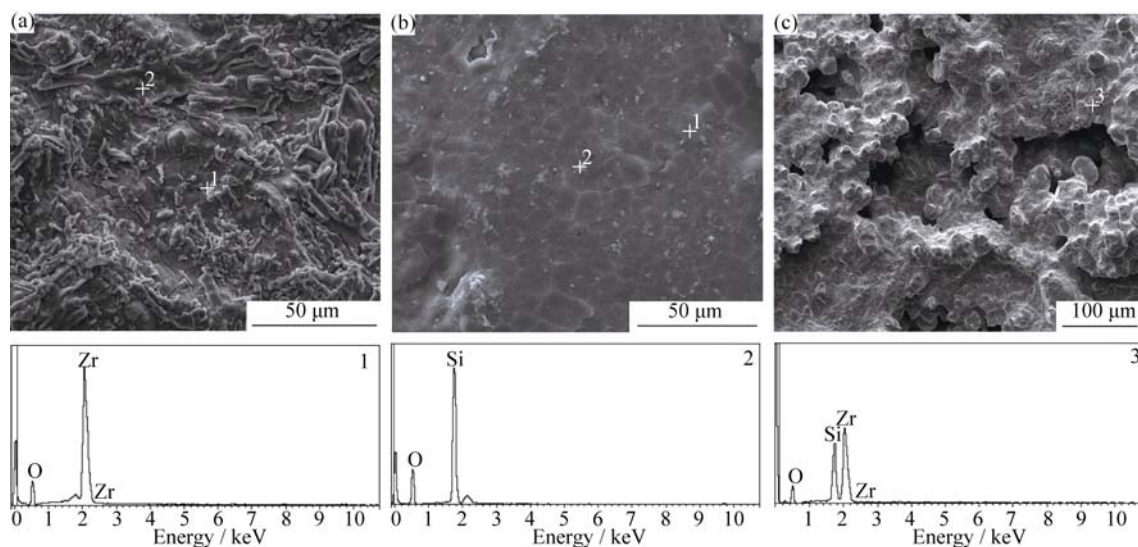


图 8 $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ 复合涂层在 1500°C 氧化 9 h 后的表面 SEM 照片与能谱图

Fig. 8 Surface morphologies and EDS analysis of $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ composite coatings after oxidation at 1500°C for 9 h
(a) ZM30; (b) ZM40; (c) ZM50

后的表面 SEM 照片与对应点的能谱图。由图 8(b) 可以看出, $\text{ZrB}_2\text{-40wt\%MoSi}_2$ 涂层表面比较光滑, 含有少量 ZrO_2 , 且形成了一层带有龟裂纹的玻璃态

SiO_2 , 这些龟裂纹是涂层在降温过程中应力释放造成的, 在高温下会重新愈合, 因此表现出良好的抗氧化性能。由图 8(a)及对应点能谱可以看出, $\text{ZrB}_2\text{-}$

30wt%MoSi₂ 涂层表面比较粗糙, 主要是不连续的 SiO₂, 且涂层中有大量裂纹, 这些裂纹由于涂层缺少 SiO₂, 在高温下无法完全被封填, 因此抗氧化性能很差; 由图 8(c) 及对应点能谱可以看出, ZrB₂-50wt%MoSi₂ 涂层表面呈现出在玻璃态 SiO₂ 中间镶嵌大量的 ZrSiO₄ 颗粒的结构, 这主要是因为 ZM50 涂层中 MoSi₂ 含量过高, 高温下生成大量的 SiO₂, 达到了反应(3)发生所需的 SiO₂ 含量条件, 从而生成大量 ZrSiO₄, 但此过程消耗了涂层中的 SiO₂, 因此虽然 ZM50 涂层含有大量的硅元素, 但没有形成类似于 ZM40 涂层中的连续致密的 SiO₂ 玻璃层, 封孔作用不明显, 同时由于大量的 MoSi₂ 在氧化过程中生成气态的 MoO₃ 使涂层内应力增大, 所以 ZM50 涂层的抗高温氧化性能较差。

3 结论

1) 利用 ZrB₂-MoSi₂ 球形团聚粉末制备的 ZrB₂-MoSi₂ 涂层, 结构均匀致密, 且与 C/C 复合材料基体之间结合强度达到 7.2 MPa。

2) 团聚粉末制备的 ZrB₂-MoSi₂ 涂层具有良好的抗高温氧化性能, 其中涂覆有 ZrB₂-40wt%MoSi₂ 涂层的 C/C 复合材料试样经 1500℃ 静态氧化 9 h 后失重率仅为 1.7%。

3) ZrB₂-MoSi₂ 复合涂层体系中, MoSi₂ 的含量过高或过低都会降低涂层的抗高温氧化性能, 这是由于 MoSi₂ 的含量过低, 会造成生成的 SiO₂ 过少, 无法完全封填裂纹或者孔洞, 从而使涂层失效; MoSi₂ 的含量过高, 又会生成过量的 SiO₂, 容易使 SiO₂ 和 ZrO₂ 发生反应生成 ZrSiO₄, 进而消耗大量 Si, 使涂层中无法形成连续的 SiO₂ 玻璃层以阻止基体氧化。

参考文献:

- [1] 张 智, 郝志彪, 闫联生. C/C-SiC 复合材料制备方法及应用现状. 碳素, 2008(2): 29-35.
- [2] 张中伟, 王俊山, 许正辉, 等. C/C 复合材料 1800℃ 抗氧化涂层探索研究. 宇航材料工艺, 2005(2): 42-46.
- [3] LI HE-JUN, XUE HUI, FU QIAN-GANG, *et al.* Research status and prospect of anti-oxidation coatings for carbon/carbon composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(4): 337-343.

- [4] OPEKA M, TALMY M, ZAYKOSKI G, *et al.* Mechanical, thermal and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, **19**(14): 2405-2414.
- [5] 曾燮榕, 李贺军, 张建国, 等. 碳/碳复合材料防护涂层的抗氧化行为研究. 复合材料学报, 2000, **17**(2): 42-45.
- [6] YAO X Y, LI H J, ZHANG Y L, *et al.* A SiC/ZrB₂-SiC/SiC oxidation resistance multilayer coating for carbon/carbon composites. *Corrosion Science*, 2012, **57**: 148-153.
- [7] LI H J, XUE H, WANG Y J, *et al.* A MoSi₂-SiC-Si oxidation protective coating for carbon/carbon composites. *Surface & Coatings Technology*, 2007, **201**(24): 9444-9447.
- [8] ZOU X, FU Q G, LIU L, *et al.* ZrB₂-SiC coating to protect carbon/carbon composites against ablation. *Surface & Coatings Technology*, 2013, **226**(15): 17-21.
- [9] 曾 毅, 张武装, 熊 翔. C/C 复合材料 SiC/ZrB₂-MoSi₂ 复合涂层的抗氧化机制. 复合材料学报. 2010, **27**(3): 51-55.
- [10] 田永生, 陈传忠, 刘军红, 等. ZrO₂ 热障涂层研究进展. 中国机械工程, 2005, **16**(16): 1499-1503.
- [11] 陈炳飏. 热障涂层技术的发展. 航空科学技术, 2005(2): 37-39.
- [12] NIU Y R, WANG H Y, LI H, *et al.* Dense ZrB₂-MoSi₂ composite coating fabricated by low pressure plasma spray (LPPS). *Ceramics International*, 2013, **39**(8): 9773-9777.
- [13] FEI X A, NIU Y R, JI H, *et al.* A comparative study of MoSi₂ coatings manufactured by atmospheric and vacuum plasma spray processes. *Ceramics International*, 2011, **37**(3): 813-817.
- [14] WU H, LI H J, MA C, *et al.* MoSi₂-based oxidation protective coatings for SiC-coated carbon/carbon composites prepared by supersonic plasma spraying. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, **30**(15): 3267-3270.
- [15] 牛亚然, 郑学斌, 丁传贤. 等离子体喷涂高温抗氧化涂层制备与表征. 热喷涂技术, 2011, **3**(3): 1-9.
- [16] YAO X Y, LI H J, ZHANG Y L, *et al.* Ablation behavior of ZrB₂-based coating prepared by supersonic plasma spraying for SiC-coated C/C composites under oxyacetylene torch. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, **22**(4): 531-537.
- [17] MARIO T, STEFANO L, GIOVANNI P, *et al.* Zirconium diboride based coatings for thermal protection of reentry vehicles: effect of MoSi₂ addition. *Surface and Coatings Technology*, 2010, **205**(4): 1065-1069.
- [18] GUO S Q, MIZUGUCHI T, IKEGAMI M, *et al.* Oxidation behavior of ZrB₂-MoSi₂-SiC composites in air at 1500℃. *Ceramics International*, 2011, **37**(2): 585-591.