

Zr-Mo-Si-C 四元复合涂层抗氧化烧蚀性能研究

曲栋，倪立勇，卢鹉，杨杰，杨玉茹

(航天材料及工艺研究所，北京 100076)

摘要：目的 提高 C/C 复合材料高温抗烧蚀性能。方法 通过低压等离子喷涂技术，在石墨基体表面制备出 Zr-Mo-Si-C 四元复合涂层，采用氧-乙炔火焰烧蚀试验对涂层的抗烧蚀性能进行测试，并通过 SEM、EDS、XRD 分析了烧蚀前后涂层的物相组成和微观形貌，分析了涂层的抗烧蚀机理。结果 涂层在 1800 ℃烧蚀 60、180、300 s 后均保持良好的涂层状态，线烧蚀率分别为 1.2×10^{-3} 、 0.4×10^{-3} 、 0.3×10^{-3} mm/s。烧蚀 300 s 后，涂层截面呈现三个区域，分别为表面烧蚀区、阻挡层和未烧蚀区。**结论** 通过添加 MoSi₂ 作为第二相可显著提高 ZrC 涂层的抗烧蚀性能，涂层在烧蚀过程中形成三个区域，其中表面烧蚀区和阻挡层能够有效地阻隔烧蚀的进行，未烧蚀区发生的烧结致密化进一步提高了涂层的抗氧化烧蚀性能。

关键词：Zr-Mo-Si-C 复合涂层；第二相；氧-乙炔火焰烧蚀；氧化作用；烧蚀机理；低压等离子喷涂

中图分类号：TG174.442 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2018)05-0130-07

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.05.019

Oxidation and Ablation Resistance of Zr-Mo-Si-C Composite Coating

QU Dong, NI Li-yong, LU Wu, YANG Jie, YANG Yu-ru

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

ABSTRACT: Coating technology is a main method to improve ablation resistance of C/C composites at high temperature. Zr-Mo-Si-C composite coating was prepared on graphite substrate by low pressure plasma spray. The ablation resistance of the coating was tested by oxyacetylene flame. The phase composition and microstructure of the coating were studied by XRD, EDS and SEM, respectively and the ablation mechanism of the composite coating was also analyzed. The coating was in good condition after ablation at 1800 ℃ for 60 s, 180 s and 300 s and the linear ablation was respectively 1.2×10^{-3} mm/s, 0.4×10^{-3} mm/s and 0.3×10^{-3} mm/s. For 300 s' ablation, there were three areas on the cross section of the coating, respectively ablative area, barrier layer and non-ablative area. The ablation resistance of ZrC coating can be improved by adding MoSi₂ as the second phase. The coating shows three areas during ablation, ablative area and barrier layer can effectively inhibit the ablation and non-ablative area forms sintering densification to further improve the oxidation and ablation resistance of coating.

KEY WORDS: Zr-Mo-Si-C composite coating; second phase; oxyacetylene flame; oxidation reaction; ablation mechanism; low pressure plasma spray

C/C 复合材料是目前应用比较广泛的一种新型高温结构材料，具有低密度（理论密度为 2.2 g/cm³，

实际密度通常为 1.75~2.10 g/cm³）、低热膨胀系数（仅为金属的 1/5~1/10）、高比强、高比模等性能，在航

收稿日期：2017-12-04；修订日期：2018-02-05

Received: 2017-12-04; Revised: 2018-02-05

作者简介：曲栋（1991—），男，硕士，工程师，主要研究方向为热喷涂技术。

Biography: QU Dong(1991—), Male, Master, Engineer, Research focus: thermal spraying technology.

航空航天和国防工业等热结构件上具有其他材料难以比拟的优势^[1-4]。随着型号需求的提升, C/C 复合材料在高温和高速气流下的耐氧化烧蚀性能亟需提高。

近年来,国内外学者提出采用难熔碳化物涂层提高 C/C 复合材料的抗烧蚀性能,常用的难熔碳化物有 HfC、TaC、ZrC 等。其中, ZrC 的熔点高(3540 °C),密度较低(6.73 g/cm³),热膨胀系数及热导率低,抗氧化烧蚀性能和抗高速气流(粒子流)冲刷性能良好,其氧化产物 ZrO₂ 的熔点为 2700 °C,且具有较低的蒸汽压,在烧蚀条件下可在表面形成抗氧化保护机制,降低氧气向碳基体中的扩散速度,并提高基体的抗冲刷能力^[5-6]。熊翔等人^[7]采用常压化学气相沉积法在 C/C 基体上制备了不同锆碳比的 ZrC 涂层,涂层抗烧蚀性能优良,其中 ZrC_{0.7} 涂层的抗烧蚀性能最佳,其表面形成致密的氧化物层,烧蚀 240 s 后,质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 1.1×10^{-4} g/(cm²·s) 和 0.3×10^{-3} mm/s。李照谦等人^[8]利用固相浸渗法和涂刷法在 C/C 复合材料表面制备了一种 ZrC/SiC 抗烧蚀涂层,并具有极低的质量烧蚀率。MoSi₂ 在高温下拥有良好的抗氧化性能,作为第二相掺杂可有效地提高涂层抗氧化烧蚀性能。牛亚然等人^[9]采用低压等离子喷涂制备出致密的 ZrB₂/MoSi₂ 涂层,并且在高温下具有良好的抗氧化烧蚀性能。

目前常用的 ZrC 涂层制备方法有化学气相沉积法(CVD)、包埋法、涂刷法、等离子喷涂等。CVD 法可以在较低温度下沉积多种元素和化合物涂层,但沉积速率低、工艺复杂^[10-11]。包埋法制备的涂层与基体结合能力较高,但均匀性难以控制^[12]。涂刷法操作简单,可人为控制结构,但综合性能不好,且只能在较低温度下使用。等离子喷涂具有沉积效率高、操作简便等优点,但其涂层界面结合较弱。近年来,国内外逐渐采用低压等离子喷涂技术获得性能优良的涂层。低压等离子喷涂工艺可以避免 ZrC 在喷涂过程中发生氧化,从而获得致密、结合力强的高性能涂层。

本文采用低压等离子喷涂技术在高强石墨基体表面制备了 Zr-Mo-Si-C 四元复合涂层,并用氧-乙炔火焰对涂层进行了抗烧蚀性能测试,研究了涂层的抗烧蚀性能、抗烧蚀机理及第二相 MoSi₂ 掺杂的影响。

1 实验

1.1 涂层制备

基体选用高强石墨,试样尺寸为 $\phi 25$ mm×10 mm,喷涂前进行吹砂处理。喷涂设备采用瑞士 Oerlikon Metco 公司 Multicoat VPS/LPPS Hybrid Coating System 型低压等离子喷涂设备。喷涂粉末采用喷雾造粒 ZrC/MoSi₂ 粉(体积比 5:1, ZrC 粒度 1~5 μm, MoSi₂ 粒度 1~2 μm, 秦皇岛一诺),形貌如图 1 所示,可见

粉末球形度较好,粒度为 20~50 μm。涂层具体喷涂工艺参数如表 1 所示。

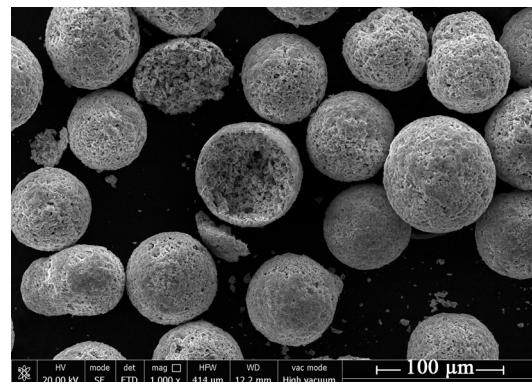


图 1 粉末形貌特征
Fig.1 Morphology of powders

表 1 喷涂工艺参数

Tab.1 Plasma spraying parameters

Cur- rent/A	Vol- tage/V	Powder feed rate/(g·min ⁻¹)	Distance/ mm	Cabin pres- sure/kPa
650	72	40	300	10

1.2 烧蚀试验

利用氧-乙炔火焰对制备的涂层进行烧蚀性能测试,喷嘴到试样表面中心距离为 75 mm,氧气和乙炔流量分别为 40 L/min 和 50 L/min,压力分别为 0.5 MPa 和 0.15 MPa,烧蚀温度为 1800 °C,烧蚀时间为 60、180、300 s。按照 GJB 323A—96 标准对试样的原始厚度和烧蚀后厚度进行测量,计算出试样的线烧蚀率,用以评价其耐烧蚀性能。烧蚀试验如图 2 所示。

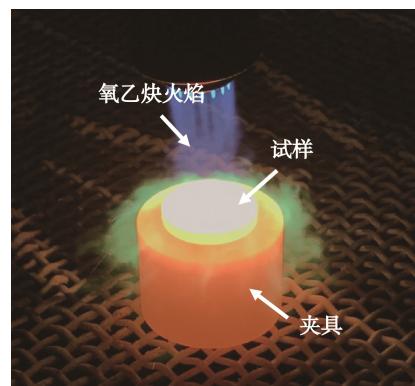


图 2 氧-乙炔火焰烧蚀试验
Fig.2 Ablation test by oxyacetylene flame

1.3 性能测试

采用荷兰 FEI 公司 Quanta FEG 650 扫描电子显微镜观察粉末和涂层的微观形貌。采用能谱分析仪对粉末和涂层成分进行分析。采用 X PertMPD PRO 型 X 射线衍射仪完成粉末和涂层的物相分析,扫描范围为 20°~80°,扫描速度为 4 (°)/min。

2 结果与分析

2.1 涂层形貌和相结构

图3为Zr-Mo-Si-C复合涂层的XRD图谱。从图3可以看出,涂层主要有ZrC和MoSi₂的衍射峰,且以ZrC成分居多,涂层中不存在氧化物的衍射峰。这是由于在保护气氛下制备涂层,粉末在高温下基本没有发生氧化。

图4为Zr-Mo-Si-C复合涂层表面形貌。可以看出,涂层表面存在一定的起伏,呈现典型的等离子喷涂特征,同时表面存在部分微裂纹。这主要是由于在高温喷涂后的急速冷却过程中,涂层产生内应力,从而形成微小裂纹。从涂层截面形貌(图5a)可以看到,涂层内部较致密,涂层中有一些细小颗粒存在,

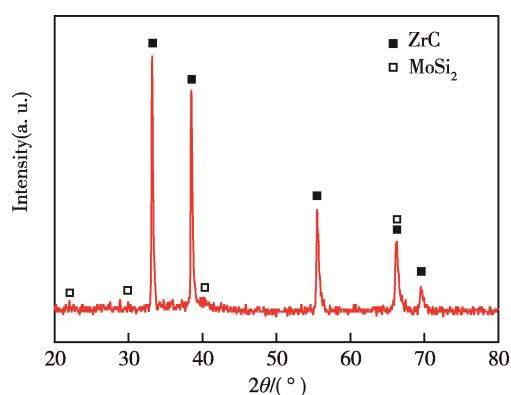
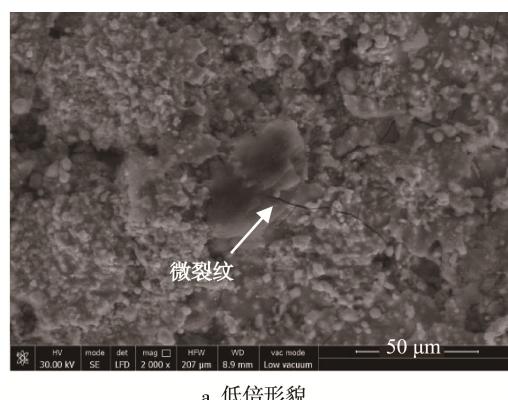


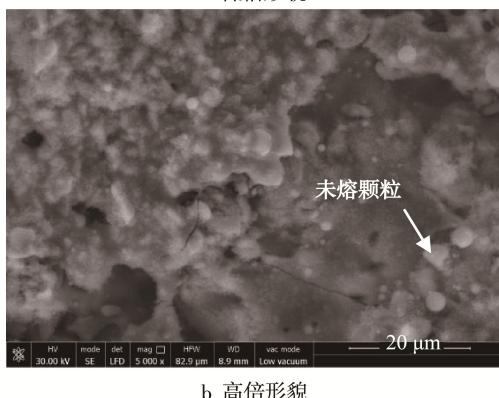
图3 Zr-Mo-Si-C复合涂层XRD图谱

Fig.3 XRD pattern of Zr-Mo-Si-C composite coating

这是由于部分高熔点ZrC熔融不充分,撞击基体破碎后沉积形成的。同时,从涂层截面EDS面扫描分析(图5b、c和d)中可以看出,Zr、Mo、Si元素分布



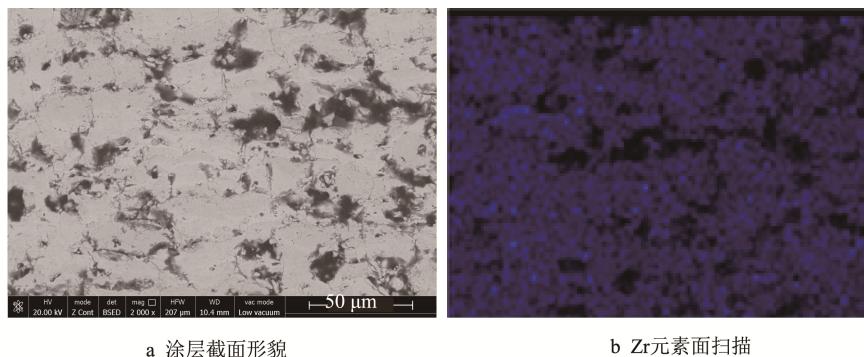
a 低倍形貌



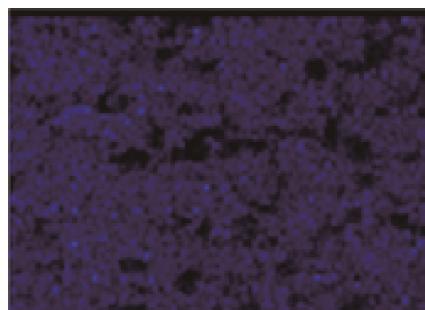
b 高倍形貌

图4 Zr-Mo-Si-C复合涂层表面形貌

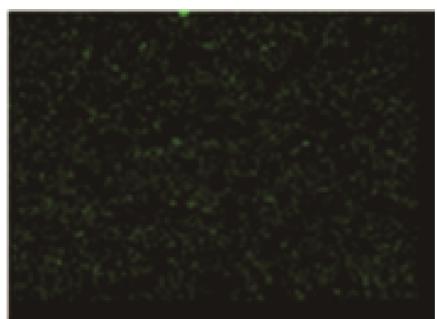
Fig.4 Morphology of Zr-Mo-Si-C composite coating under (a) low power and (b) high power



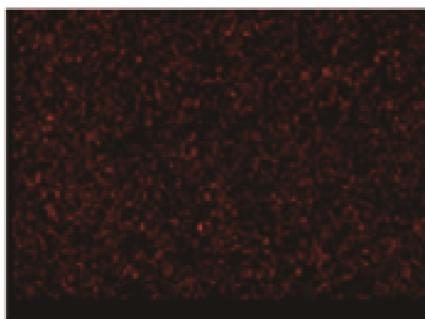
a 涂层截面形貌



b Zr元素面扫描



c Si元素面扫描



d Mo元素面扫描

图5 Zr-Mo-Si-C复合涂层截面形貌及EDS面扫描

Fig.5 Cross section (a) and EDS element surface scanning b, c, d, of Zr-Mo-Si-C composite coating

均匀, 无偏析现象, 表面喷涂过程中 MoSi_2 与 ZrC 发生互溶。

2.2 涂层烧蚀形貌、性能及机理分析

采用氧-乙炔火焰对 Zr-Mo-Si-C 复合涂层分别进行 60、180、300 s 烧蚀测试, 试验结果如表 2 所示。

表 2 涂层试样烧蚀试验结果
Tab.2 Ablation results of coating samples

Time/s	Thickness before ablation/mm	Thickness after ablation /mm	Linear ablation/ ($\times 10^{-3} \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$)
60	10.23	10.30	1.2
180	10.24	10.31	0.4
300	10.26	10.32	0.3

Zr-Mo-Si-C 涂层经氧-乙炔烧蚀测试后, 涂层表面完好, 有轻微增厚, 无剥落发生。烧蚀 60 s 后, 涂层表面出现白色粉状物质; 烧蚀 180 s 和 300 s 后, 涂层表面粉状物质减少。烧蚀 300 s 后, 涂层外围存在轻微开裂, 这是由于 Zr-Mo-Si-C 与石墨基体热膨胀系数不匹配产生内应力, 在涂层边缘区域应力相对集中, 从而导致涂层边缘界面处开裂。从表 2 可以看出, 随着烧蚀时间的延长, Zr-Mo-Si-C 涂层的线烧蚀率逐渐降低, 分别为 1.2×10^{-3} 、 0.4×10^{-3} 、 $0.3 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$ 。

图 6 为 Zr-Mo-Si-C 涂层烧蚀 300 s 后的 XRD 图谱, 可以看出涂层表面以单斜相 ZrO_2 为主, 存在少量四方相 ZrO_2 , 无 SiO_2 相。烧蚀过程中, 高速气流带来的氧气与涂层发生氧化反应, 主要表现为 ZrC 和 MoSi_2 的氧化, 其氧化反应如下:

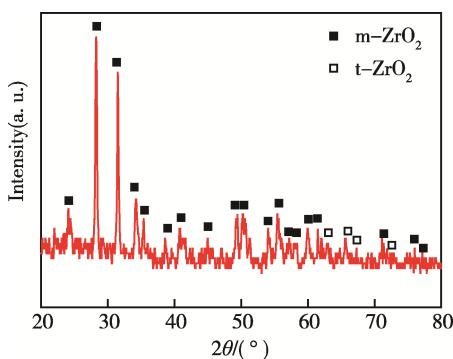
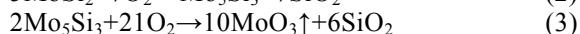
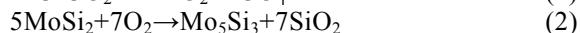


图 6 Zr-Mo-Si-C 涂层烧蚀 300 s 后 XRD 图谱
Fig.6 XRD of Zr-Mo-Si-C coating after 300 s' ablation

烧蚀过程中, 涂层表面温度约为 1800 °C, MoO_3 (熔点 795 °C, 沸点 1150 °C) 在高温下发生气化。同时涂层表面 SiO_2 由于蒸汽压高而发生大量挥发, 并在焰流强冲刷的作用下, 涂层表面空气流速的增大会使熔融的 SiO_2 蒸发速度加快。所以在烧蚀后期,

涂层表层基本以 ZrO_2 为主。

相对于试样尺寸, 氧-乙炔火焰直径可以将其完全包裹(如图 2 所示), 涂层表面受热均匀。从 Zr-Mo-Si-C 涂层烧蚀后的表面微观形貌(如图 7 所示)可以看出, 短时间(60 s)烧蚀后, 涂层表面出现白色疏松颗粒, 由能谱分析可知白色疏松颗粒为 ZrO_2 , 由 ZrC 高温氧化生成, 氧化反应同时产生 CO 气体, 气体的溢出和 ZrO_2 的生成(ZrC 密度为 6.46 g/cm^3 , ZrO_2 密度为 8.23 g/cm^3)造成涂层体积膨胀, 并在一定程度上使涂层厚度增加。在高温烧蚀过程中, 第二相掺杂的 MoSi_2 也发生氧化生成 SiO_2 , SiO_2 的熔点为 (1650 ± 50) °C, 低于烧蚀温度, 故在烧蚀过程中, SiO_2 发生熔融, 熔融的 SiO_2 在燃流冲刷和自身表面张力的作用下发生粘性流动, 在一定程度上填充了涂层表面的孔隙、裂纹等缺陷, 同时使涂层表面由起伏不平向光滑平整过渡。由于 SiO_2 达到熔融态并发生流动需要一定的时间, 故而短时间烧蚀(60 s)后涂层表面呈现出粉末状物质较多, 并较为疏松。随着烧蚀时间的增加, SiO_2 的填充作用越发明显, 涂层表面趋于光滑平整, 涂层发生致密化效应, 同时长时间的燃流冲刷使涂层表面 ZrO_2 颗粒和熔融的 SiO_2 在一定程度上发生剥离, 抑制了氧化反应导致的涂层增厚, 故而线烧蚀率随时间的增加呈现出递减的趋势。300 s 烧蚀后的表面形貌及能谱分析结果表明, 表层氧化物主要由 Zr、O 组成, 含有少量 Si。

图 8 为 Zr-Mo-Si-C 复合涂层烧蚀 60 s 后的截面形貌。从图 8 可以看出, 短时间烧蚀后, 涂层表面出现一层疏松多孔区域, 由 EDS 分析可知其为 ZrO_2 , 由 ZrC 在高温下氧化产生。由于涂层中添加了 MoSi_2 作为第二相, 其氧化产物 SiO_2 在高温下熔融流动, 填充了涂层中的裂纹和孔隙(如图 8b 所示), 使涂层致密化, 在一定程度上对烧蚀的进一步进行产生了阻挡作用。对比涂层烧蚀前的截面形貌(图 5a)可以看出, 烧蚀 60 s 后, 涂层截面呈现出三个区域: 表面烧蚀区——直接接触氧乙炔焰流, ZrC 发生氧化, 生成疏松多孔氧化物; 阻挡层——熔融态 SiO_2 自发填充涂层孔隙和裂纹, 阻碍烧蚀的进一步进行; 未烧蚀区——由于阻挡层的保护, 使得大部分涂层未受到烧蚀的影响, 保存了涂层的性能。

图 9 为 Zr-Mo-Si-C 复合涂层烧蚀 300 s 后的截面形貌。长时间烧蚀后, 涂层表面烧蚀区较大, 表层存在涂层分层现象, 其截面形貌如图 9a 所示。烧蚀 300 s 后的涂层截面形貌与烧蚀 60 s 后的相似, 均表现为表面烧蚀区、阻挡层和未烧蚀区三部分, 但表面烧蚀区的面积有所增大, 这是由于烧蚀时间增大所致, 如图 9b 所示。从图 9c 可以看出, 未烧蚀区的孔隙明显减小, 涂层整体表现出致密化, 这是由于涂层长时间

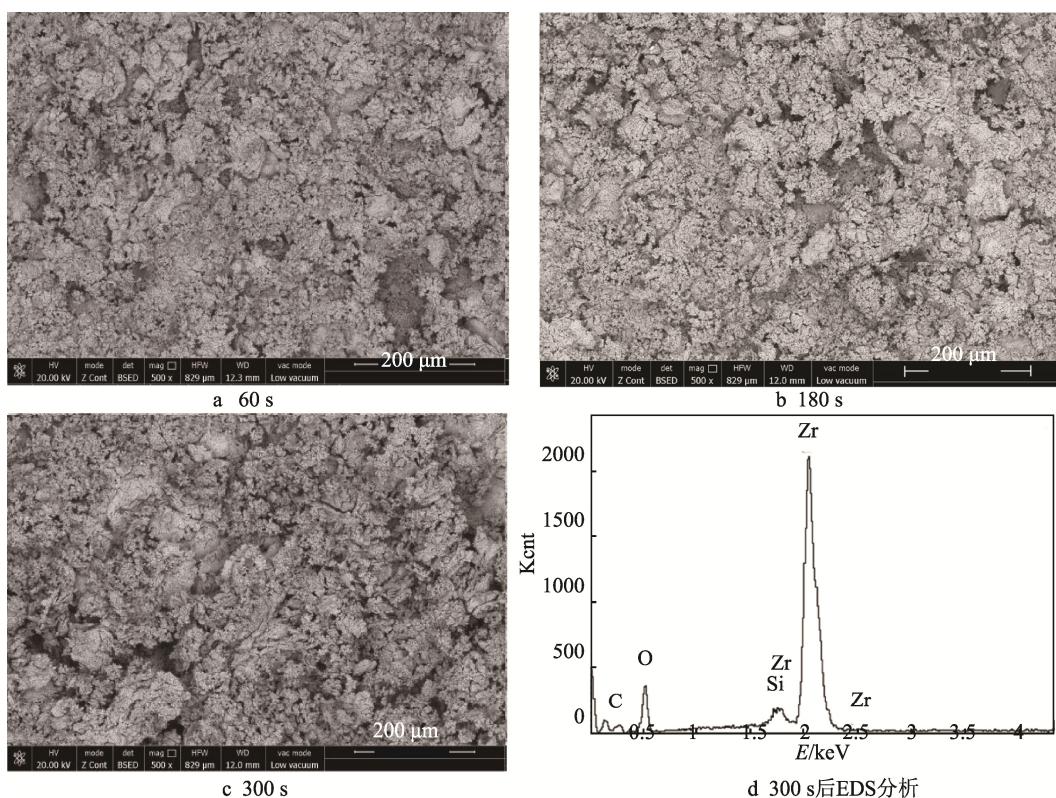


图 7 Zr-Mo-Si-C 涂层烧蚀后表面形貌

Fig.7 Morphology of Zr-Mo-Si-C coating after ablation for (a) 60 s, (b) 180 s, (c) 300 s and (d) EDS analysis of the coating for 300 s

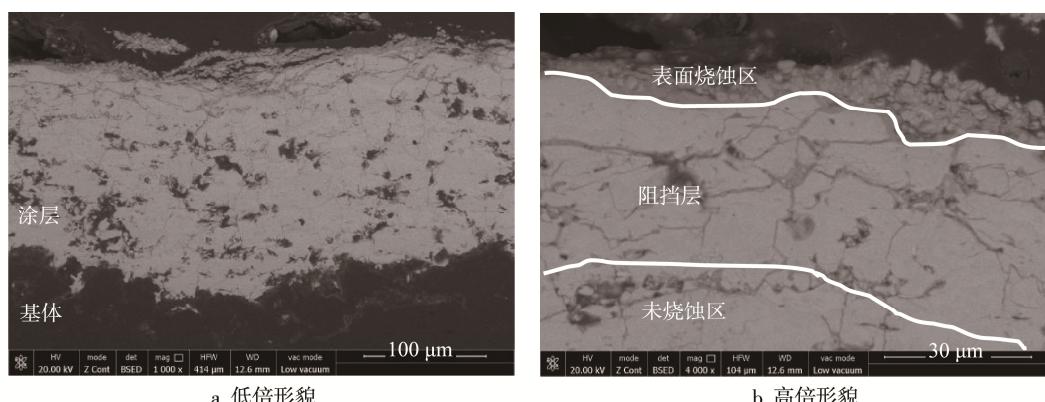


图 8 Zr-Mo-Si-C 复合涂层烧蚀 60 s 后截面形貌

Fig.8 Cross section of Zr-Mo-Si-C composite coating after ablation for 60 s under low power (a) and high power (b)

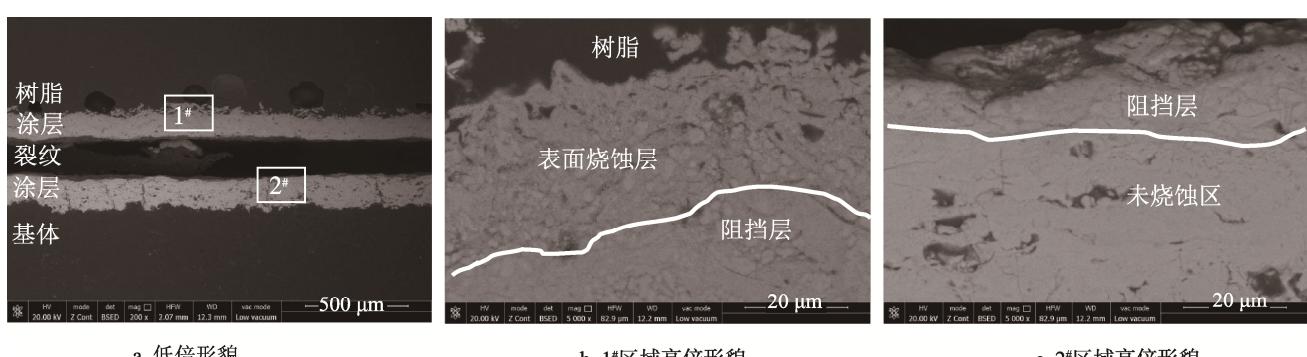


图 9 Zr-Mo-Si-C 复合涂层烧蚀 300 s 后截面形貌

Fig.9 Cross section of Zr-Mo-Si-C composite coating after ablation for 300 s under low power (a), high power for area 1[#] (b) and high power for area 2[#] (c)

处于高温下发生热烧结,使得涂层孔隙率降低,这种现象有利于涂层抗烧蚀性能的进一步提升。

图 10 是 Zr-Mo-Si-C 涂层石墨试样烧蚀机理示意图。在烧蚀初期(如图 10b),涂层表面出现白色粉状物质,经分析得出其为 ZrO_2 。烧蚀过程中,涂层中 ZrC 的氧化能够消耗掉高温气流中的部分氧气,有利于防止基体发生氧化。随着烧蚀的进行, $MoSi_2$ 氧化生成 SiO_2 ,熔融态的 SiO_2 在燃流冲刷和表面张力的作用下填充涂层的裂纹、孔洞等缺陷,形成阻挡层(如图 10c),进

一步阻隔高温气流的烧蚀和冲刷,也在一定程度上使涂层表面趋于平滑。随着烧蚀时间的增加,表层烧蚀区域变大,阻挡层下移,涂层有效厚度减少。但同时阻挡层下方涂层发生烧结致密化,涂层孔隙率降低,有利于阻碍烧蚀的进行。涂层经过烧蚀后,其截面呈现出表面烧蚀区、阻挡层和未烧蚀区三部分,表面烧蚀区 ZrC 氧化消耗氧气,阻挡层可以减缓烧蚀的进行,未烧蚀区发生致密化,有利于涂层抗烧蚀性能的提升。涂层的烧蚀过程主要表现为氧化反应的作用。

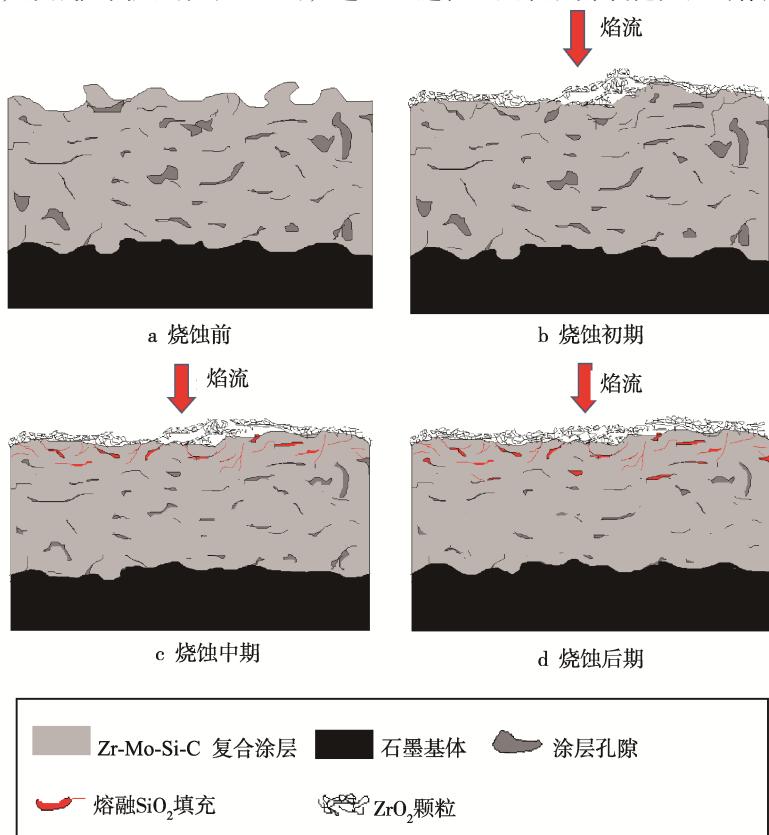


图 10 Zr-Mo-Si-C 涂层烧蚀机理示意图

Fig.10 Diagram of ablation mechanism of Zr-Mo-Si-C coating: (a) before ablation, (b) at initial phase of ablation, (c) at middle phase of ablation and (d) at later ablation

3 结论

1) Zr-Mo-Si-C 复合涂层在 1800 °C 烧蚀 60、180、300 s 后均保持良好的涂层状态,线烧蚀率分别为 1.2×10^{-3} 、 0.4×10^{-3} 、 0.3×10^{-3} mm/s。

2) 烧蚀后, Zr-Mo-Si-C 复合涂层在截面呈现出三个区域,分别为表面烧蚀区、阻挡层和未烧蚀区。其中,表面烧蚀区发生 ZrC 氧化反应,消耗焰流中的氧气;熔融 SiO_2 填充涂层孔隙和裂纹,形成阻挡层,阻碍烧蚀的深入;未烧蚀区在高温下发生烧结致密化,使涂层孔隙率降低。这三个区域均有利于阻碍烧蚀的进行,提高了涂层的抗烧蚀性能。

3) 通过添加 $MoSi_2$ 作为第二相可显著提高 ZrC 涂层的抗烧蚀性能。

参考文献:

- [1] 李贺军,薛晖,付前刚,等. C/C 复合材料高温抗氧化涂层的研究现状与展望[J]. 无机材料学报, 2010, 25(4): 337-343.
LI H J, XUE H, FU Q G, et al. Research Status and Prospect of Anti-oxidation Coatings for Carbon/Carbon Composites[J]. Journal of Inorganic Materials, 2010, 25(4): 337-343.
- [2] 简科,胡海峰,陈朝辉. 碳/碳复合材料高温抗氧化涂层研究进展[J]. 材料保护, 2003, 36(1): 22-24.
JAN K, HU H F, CHEN C H. High Temperature Oxidation Resistance Coatings for Carbon-Carbon Composites[J]. Journal of Materials Protection, 2003, 36(1): 22-24.

- [3] LI H L, LI H J, LU J H, et al. Improvement in Toughness of Carbon/Carbon Composites Using Multiple Matrixes[J]. Materials Science and Engineering, 2011, 38(9): 57-62.
- [4] LI X T, LI K Z, LI H J, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Carbon/Carbon Composites Reinforced with Carbon Nanofibers/Nanotubes Produced in Situ[J]. Carbon, 2007, 45(8): 1662-1668.
- [5] TONG Q F, SHI J L, YONG Z, et al. Resistance to Ablation of Pitch-derived ZrC/C Composites[J]. Carbon, 2004, 42(12-13): 2495-2500.
- [6] FERRO D, BARINOV S M, RAU J V, et al. Vickers and Knoop Hardness of Electron Beam Deposited ZrC and HfC Thin Films on Titanium[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200: 4701-4707.
- [7] 熊翔, 孙威, 李国栋, 等. 化学气相沉积 ZrC 陶瓷涂层的微观结构和抗烧蚀性能[J]. 中国材料进展, 2011, 30(11): 18-30.
- XIONG X, SUN W, LI G D, et al. Microstructures and Ablative Properties of ZrC Coating by Chemical Vapor Deposition[J]. Materials China, 2011, 30(11): 18-30.
- [8] 李照谦, 李贺军, 曹翠微, 等. C/C 复合材料 ZrC/SiC 抗烧蚀涂层性能研究[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(1): 105-108.
- LI Z Q, LI H J, CAO C W, et al. Investigation on Ablation Characteristics of C/C Composites with ZrC/SiC Coating[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2011, 30(1): 105-108.
- [9] NIU Y R, WANG H Y, LI H, et al. Dense ZrB_2 - $MoSi_2$ Composite Coating Fabricated by Low Pressure Plasma Spray (LPPS)[J]. Ceramics International, 2013, 39: 9773-9777.
- [10] CHOY K L. Chemical Vapour Deposition of Coatings[J]. Progress in Materials Science, 2003, 48(2): 57-170.
- [11] FRIEDRICH C, GADOW R, SPEICHER M. Protective Multilayer Coatings for Carbon-Carbon Composites[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 151-152(3): 405-411.
- [12] FU Q G, ZHANG J P, ZHANG Z Z, et al. SiC - $MoSi_2$ / ZrO_2 - $MoSi_2$ Coating to Protect C/C Composites against Oxidation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23: 2113-2117.