

# 不同制备工艺对 $\text{MoSi}_2$ 涂层抗氧化性能的影响

张中伟 王俊山 许正辉 李承新

(航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

**摘 要** 为解决  $\text{MoSi}_2$  和  $\text{SiC}$  线膨胀系数差异,在带有  $\text{SiC}$  外涂层的  $\text{C/C}$  复合材料表面采用等离子喷涂、电弧沉积和固渗等工艺制备  $\text{MoSi}_2$  涂层。涂层表面形貌分析发现,等离子喷涂  $\text{MoSi}_2$  涂层多孔不致密,电弧沉积  $\text{MoSi}_2$  涂层易开裂剥落;而固渗  $\text{MoSi}_2$  涂层致密均匀,且界面结合力好。氧化试验也表明,固渗  $\text{MoSi}_2$  涂层性能较好。

**关键词**  $\text{C/C}$  复合材料,  $\text{MoSi}_2$  涂层, 等离子喷涂, 电弧沉积, 固渗

## Preparation Processes Affecting Anti-Oxidation Property of $\text{MoSi}_2$ Layer on $\text{SiC}$ Coated $\text{C/C}$ Composites

Zhang Zhongwei Wang Junshan Xu Zhenghui Li Chengxin

(National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials Technology, Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** In order to settle the CTE mismatch between  $\text{MoSi}_2$  and  $\text{SiC}$ ,  $\text{MoSi}_2$  coating is prepared on  $\text{SiC}$  coated  $\text{C/C}$  composites by plasma spray, arc deposition and pack cementation. The surface morphologies of  $\text{MoSi}_2$  coating analyzed by SEM demonstrate that  $\text{MoSi}_2$  layer by plasma spray or arc deposition is porous or cracking and spalling, while cemented  $\text{MoSi}_2$  layer is uniform, compact and well bonding. The oxidation tests also show that  $\text{MoSi}_2$  coating by pack cementation is the best.

**Key words**  $\text{C/C}$  composites,  $\text{MoSi}_2$  coating, Plasma spray, Arc deposition, Pack cementation

### 1 引言

$\text{C/C}$  复合材料具有优异的热物理和高温力学性能,已在航天航空领域得到广泛的应用,如航天飞机鼻锥帽和机翼前缘、火箭发动机喷管、飞机刹车盘等<sup>[1-2]</sup>。但是,  $\text{C/C}$  复合材料在 400 开始氧化,使其在高温有氧环境下的使用受到限制。目前,国内外在  $\text{C/C}$  复合材料抗氧化涂层方面的报道很多,但主要集中在  $\text{SiC}$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  涂层。 $\text{MoSi}_2$  具有高熔点 (2 030)、高温稳定性和高温抗氧化性,并且具有优良的自愈合性<sup>[3]</sup>。

利用  $\text{MoSi}_2$  提高  $\text{C/C}$  复合材料抗氧化性能的方法主要有两种<sup>[4-7]</sup>:一种是把  $\text{MoSi}_2$  作为氧化抑制剂,减少反应活性点,降低氧化速率;另一种是制备  $\text{MoSi}_2$  涂层,提高材料的抗氧化能力。 $\text{MoSi}_2$  与  $\text{SiC}$  涂层的线膨胀系数 (CTE) 相差很大,如何在  $\text{SiC}$  涂层上制备高结合力的、致密均匀的  $\text{MoSi}_2$  涂层是解决问题的关键。本文采用了不同工艺制备  $\text{MoSi}_2$  涂层,并研究了工艺对其涂层质量的影响。

### 2 实验

#### 2.1 涂层制备

基材为带有  $\text{SiC}$  涂层的  $\text{C/C}$  复合材料,尺寸为 40 mm × 40 mm × 6 mm。分别用等离子喷涂和电弧沉积  $\text{Mo}$  层,然后在一定温度下真空硅化制备  $\text{MoSi}_2$  涂层。以  $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_3$  等为原料,先涂刷一层  $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{Si}$  的混合物,干燥后在一定温度下高温固渗处理,在  $\text{SiC}$  -  $\text{C/C}$  复合材料表面制备  $\text{SiC}$  夹杂  $\text{MoSi}_2$  涂层。

#### 2.2 微观结构分析及氧化试验

使用 Leica S440 扫描电镜对材料表面进行形貌观察和微结构分析;使用日本理学 D/MAX - RB X - 射线衍射仪对物相进行分析;带有  $\text{MoSi}_2$  涂层的试样在 1 650 氧化炉内进行氧化试验。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 等离子喷涂 $\text{Mo}$ 层,硅化制备 $\text{MoSi}_2$ 涂层

等离子喷涂金属  $\text{Mo}$  层为物理沉积过程,其基本原理如图 1。

收稿日期: 2005 - 10 - 23; 修回日期: 2006 - 11 - 27

作者简介: 张中伟, 1979 年出生, 工程师, 主要从事低烧蚀和非烧蚀  $\text{C/C}$  复合材料以及抗氧化涂层制备等方面的研究

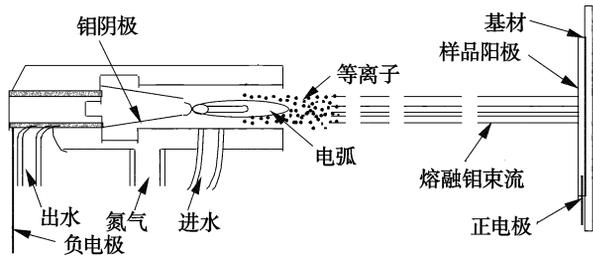


图 1 等离子喷涂 Mo 层示意图

Fig 1 Schematic diagram of plasma sprayed molybdenum process

在高温下,金属 Mo 粉受热熔化,高速撞击到基材表面形成 Mo 层;然后在真空下包渗硅化制备 MoSi<sub>2</sub> 涂层。表面形貌如图 2 所示。

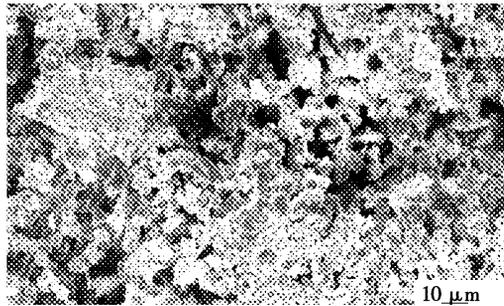


图 2 等离子喷涂 Mo 层,硅化制备 MoSi<sub>2</sub>

Fig 2 SEM micrograph of MoSi<sub>2</sub> by silicification of plasma sprayed molybdenum

从图 2 可见,涂层多孔不致密。这主要因为喷涂的 Mo 层是由无数变形粒子相互交错堆叠在一起的层状组织结构,颗粒之间不可避免地存在孔隙或空洞;另外,喷涂过程中涂层表面的部分气体来不及排出,导致 Mo 层多孔不致密。由此进行真空包渗硅化制备的 MoSi<sub>2</sub> 涂层也不致密,因为 Si 只能和 Mo 存在的区域反应形成 MoSi<sub>2</sub>,而孔隙、空洞等缺陷仍将成为氧气向内扩散的直接通道,影响涂层的抗氧化性能。

图 3 为等离子喷涂法制备的 MoSi<sub>2</sub> 涂层,表面加涂玻璃密封剂进一步封孔 1 650 /30 min 氧化试验后的实物照片。

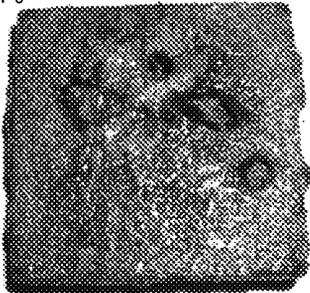


图 3 等离子喷涂法制备的 MoSi<sub>2</sub> 涂层

Fig 3 SEM Micrograph of MoSi<sub>2</sub> by Plasma Spray after 1 650 °C/30 min oxidation test

由于等离子喷涂法制备的 MoSi<sub>2</sub> 涂层本身多孔不致密,成为氧侵入的通道,已无法起到氧扩散阻挡层的作用,因涂层自身的致密性是保证涂层具有较好抗氧化性能的重要先决条件之一。

### 3.2 电弧沉积 Mo 层,硅化制备 MoSi<sub>2</sub> 涂层

在 SiC 涂层表面沉积 Mo 层后,真空硅化制备 MoSi<sub>2</sub> 涂层,其形貌见图 4。

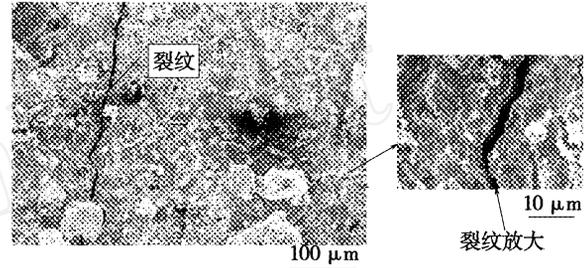


图 4 电弧沉积 Mo 层,硅化制备 MoSi<sub>2</sub>

Fig 4 SEM micrograph of MoSi<sub>2</sub> by silicification of arc deposited molybdenum

由图 4 可知,通过此方法制备的 MoSi<sub>2</sub> 涂层致密平整,但是涂层有贯穿式大裂纹,并且容易脱壳。这主要是因为:(1)MoSi<sub>2</sub> 和 SiC 的 CTE 不匹配(C/C 复合材料、SiC 和 MoSi<sub>2</sub> 的 CTE 分别为  $1.2 \times 10^{-6} /K$ ,  $5 \times 10^{-6} /K$  和  $8.3 \times 10^{-6} /K$ ),沉积过程中会产生很大界面热应力;(2)沉积的 Mo 涂层与 SiC 基材主要靠物理结合,结合强度低。

### 3.3 固渗法制备 SiC 夹杂 MoSi<sub>2</sub> 涂层

为了释放界面热应力,减少裂纹和缺陷,设计了 SiC 夹杂 MoSi<sub>2</sub> 涂层,并对涂层的表面形貌和物相组成进行分析。

与 SiC 涂层制备过程类似,采用阶段升温方式。在低温阶段,黏合剂炭化形成的无定形炭与熔融 Si 快速化合生成多孔 SiC,由于基材即为致密的 SiC,所以结合力很好;另外, Si 与 C 的润湿角几乎为零<sup>[6]</sup>,因此 Si 在 C 表面能够很快铺展润湿。在高温阶段,熔融 Si 向内扩散,同时携带部分渗料成分填充 SiC 涂层中的孔隙,从而形成 SiC 夹杂 MoSi<sub>2</sub> 涂层(图 5)。

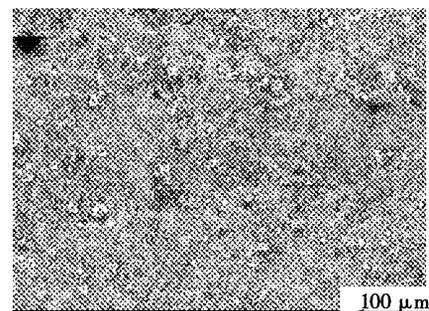


图 5 SiC 夹杂 MoSi<sub>2</sub> 涂层的表面形貌

Fig 5 SEM micrograph of MoSi<sub>2</sub> /SiC coating

由图 5 可见, SiC 夹杂 MoSi<sub>2</sub> 涂层致密均匀; 经过 1350 氧化试验, SiC 夹杂 MoSi<sub>2</sub> 涂层的氧化失重速率仅为 0.012 g/(m<sup>2</sup>·s), 为单一 SiC 涂层的氧化失重速率的 1/4 [ SiC 涂层的氧化速率为 0.047 g/(m<sup>2</sup>·s) ]。经 XRD 分析: 涂层由 SiC、MoSi<sub>2</sub> 和少量游离 Si 组成 (图 6), 涂层灰白相间, 白色相较均匀地分布在灰色相中间。其中, 白色相为 MoSi<sub>2</sub> 和游离 Si, 灰色相为 SiC。

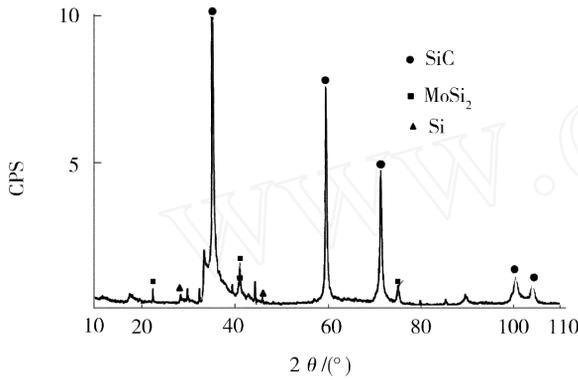


图 6 MoSi<sub>2</sub>/SiC 涂层的 X 射线衍射图

Fig 6 XRD of MoSi<sub>2</sub>/SiC Coating

#### 4 结论

等离子喷涂的 Mo 层结合力较好, 但不致密; 电弧沉积的 Mo 致密均匀, 但容易剥落开裂, 都直接影响涂层的使用性能。采用固渗法制备的 SiC 夹杂 MoSi<sub>2</sub> 涂层致密均匀, 结合力好, 较好地解决了涂层间界面物理匹配性能。1350 氧化试验表明, SiC 夹杂 MoSi<sub>2</sub> 涂层比单一 SiC 涂层具有较好的抗氧化性能。

#### 参考文献

- 1 Buckley J D. Carbon-carbon, an overview. Am. Ceram. Soc. Bull., 1988; 67 (2): 364 ~ 368
- 2 Savage G. Carbon-Carbon composites. London: Chapman and Hall, 1993
- 3 美国国家材料咨询委员会所属涂层委员会编. 金石译. 高温抗氧化涂层. 北京: 科学出版社, 1980: 177 ~ 201
- 4 Soo-Jin Park, Min-Kang Seo. The effects of MoSi<sub>2</sub> on the oxidation behavior of carbon/carbon composites. Carbon, 2001; 39 (9): 1229 ~ 1235
- 5 Zeng Yuping, Xu Chao-Nan, Watanabe T. The effects of carbon addition on the mechanical properties of MoSi<sub>2</sub> - TiC composites. Ceramics International, 2002; (28): 387 ~ 392
- 6 蒋建献等. 炭/炭复合材料 MoSi<sub>2</sub>/SiC 抗氧化涂层的研究. 湖南冶金, 2004; 32 (1): 14 ~ 18
- 7 曾燮榕等. 炭/炭复合材料 MoSi<sub>2</sub>/SiC 涂层在动态氧化环境下的性能研究. 复合材料学报, 2002; 19 (6): 43 ~ 46

(编辑 吴坚)

## 《宇航材料工艺》征订启事

· 中国科技论文统计用刊 · 中国中文核心期刊

· 国际宇航文摘 (IAA)、美国化学文摘 (CA)、金属文摘 (METADEx) 收录核心期刊

- 《宇航材料工艺》创刊于 1971 年, 是国内外公开发行的国家级技术类期刊
- 入《中国学术期刊 (光盘版)》、中国期刊网及万方数据数字化期刊群等
- 在第二届国家期刊奖评比活动中获百种重点期刊奖
- 由航天材料及工艺研究所主办
- 主要报道我国材料及工艺的科技进展、科研成果和工程实践
- 主要栏目有: 专论、综述、新材料新工艺、测试分析、工程实践、知识窗、科技信息、成果简介以及会议信息等
- 适合于航空航天、冶金、石油化工、机械电子、轻工、汽车、造船等部门, 从事材料工艺研究生产的科研技术人员、管理人员及高校师生阅读

刊号 CN 11—1824/V, 国际标准刊号 ISSN 1007—2330, 双月刊 64 页, 国际大 16 开本, 激光照排, 逢双月出版, 每期 15.00 元, 全年 90.00 元, 2007 年的征订工作已经开始, 欢迎各界读者从速订阅。

本刊参加了天津半导体杂志社的联合征订, 可汇款至天津半导体杂志社, 邮编 300220, 注明“订阅宇航材料工艺, 代号 9769”。也可直接在编辑部订阅。

信汇:

开户银行: 工行方庄支行东高地分理处

帐户名称: 航天材料及工艺研究所

帐号: 0200006509008800374 (务必将订单与银行回执复印件寄回)

邮汇: 北京市 9200 信箱 73 分箱 18 号, 《宇航材料工艺》编辑部

邮编: 100076

电话: 010 - 68383269

联系人: 任涛