

低压等离子喷涂制备 ZrB₂-TiC 复合涂层 及其烧蚀性能研究

文波, 倪立勇, 马康智, 杨震晓, 曲栋

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

摘要: **目的** 探索低压等离子喷涂制备 ZrB₂-TiC 复合涂层工艺及其烧蚀性能。**方法** 采用喷雾造粒技术制备适用于低压等离子喷涂的 ZrB₂-TiC 球形粉体, 再采用低压等离子喷涂技术在高强石墨基体表面制备 ZrB₂-TiC 复合涂层。利用氧-乙炔火焰考核涂层的抗烧蚀性能, 采用红外测温仪测试烧蚀过程中涂层的表面温度, 分别采用扫描电镜、EDS 及 XRD 分析涂层的表截面形貌、元素及物相。**结果** ZrB₂-TiC 复合涂层呈等离子喷涂层状结构特征, 内部孔隙率达到 10.8%, 涂层与高强石墨之间的结合强度约 5.4 MPa。喷涂后涂层产生了 ZrTiB₄、ZrTiC₂ 新相。涂层经过 2000 °C 氧乙炔烧蚀 5 min 后, 保持完整, 未出现裂纹及剥落, 烧蚀深度仅为 2~5 μm。**结论** 采用低压等离子喷涂可在石墨表面制备性能优良的 ZrB₂-TiC 复合涂层, 涂层可有效抵御氧乙炔火焰的烧蚀。

关键词: 低压等离子喷涂; ZrB₂-TiC 复合涂层; 氧乙炔; 烧蚀性能

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.10.003

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2019)10-0016-05

Anti-ablative Properties of ZrB₂-TiC Composite Coatings Deposited by Low Pressure Plasma Spraying (LPPS)

WEN Bo, NI Li-yong, MA Kang-zhi, YANG Zhen-xiao, QU Dong
(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

ABSTRACT: Objective To explore anti-ablative properties of ZrB₂-TiC composite coatings prepared by LPPS. **Methods** ZrB₂-TiC spherical powder available for LPPS was prepared by spray granulation. ZrB₂-TiC composite coatings were prepared on high strength graphite by LPPS. The ablation resistance of the coating was tested by oxygen acetylene torch. The surface temperature of the coating was measured with an infrared thermometer. The surface and section morphologies, elements and phases of coatings were analyzed with SEM, EDS and XRD, respectively. **Results** ZrB₂-TiC composite coating showed the plasma spraying in a lamellar structure. The porosity of coating was about 10.8% and the bonding strength between the coating and high strength graphite reached 5.4MPa, approximately. There were ZrTiB₄ and ZrTiC₂ new phases in the coating after spraying. After being ablated by oxygen-acetylene torch for 5 min at 2000 °C, the coating was in good condition, without any crack and peeling; and the ablation depth reached only 2-5 μm. **Conclusion** High performance ZrB₂-TiC composite coating could be prepared on graphite by LPPS, and the coating could effectively prevent ablation from the oxyacetylene flame.

KEY WORDS: low pressure plasma spraying; ZrB₂-TiC composite coating; oxygen- acetylene torch; ablation performance

ZrB₂-SiC 复合陶瓷具有高熔点、高强度、高硬度、良好的抗氧化性能和高温稳定性,作为高温结构材料受到国内外密切关注^[1-3]。当服役温度高于 1650 °C 时,ZrB₂-SiC 复合材料的 SiC 第二相将发生主动氧化失效,难以满足长时高温抗氧化要求^[4]。TiC 具有超高熔点(3067 °C),氧化产物 TiO₂ 具有熔点高(1800 °C)、在 1650 °C 饱和蒸汽压低、氧扩散系数低等优点^[5],作为 ZrB₂ 的第二相有望进一步提高材料的抗氧化温度。然而,ZrB₂-TiC 块体存在烧结难度高、抗裂纹扩展能力弱、可靠性低等缺点,限制了其在航空航天热端部件的整体应用^[6]。

制备 ZrB₂-TiC 复合涂层不仅可以利用其良好的抗氧化性能,还能降低块材脆性带来的开裂风险。当前,涂层制备的主要手段有包埋法^[7]、气相沉积法^[8]、料浆法^[9]以及大气等离子喷涂法^[10]。其中,大气等离子喷涂具有对产品的尺寸限制小、所制备的涂层致密度高、生产效率高及成本经济等显著优势,已经成功应用于防热涂层领域^[11]。然而,大气等离子喷涂会卷入空气,导致喷涂粉末的氧化污染,从而影响涂层的性能。低压等离子喷涂能有效避免粉末烧蚀氧化的问题,同时涂层性能优于传统大气等离子喷涂,适用于非氧化物超高温陶瓷涂层的沉积。目前,采用低压等

离子喷涂制备 ZrB₂-TiC 复合涂层的相关研究国内外尚未见报道。

文中采用喷雾干燥制备适用于喷涂的 ZrB₂-TiC 粉体,并首次采用低压等离子喷涂技术制备该涂层,同时研究了低压等离子喷涂制备 ZrB₂-TiC 复合涂层的可行性及抗烧蚀性能。

1 实验

ZrB₂-TiC (20%) 复合粉体采用喷雾造粒制备,基体选用高强石墨($\phi 25.4 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$)。喷涂前,对高强石墨表面进行丙酮清及喷砂处理(砂粒尺寸为 16~64 目,喷砂压力为 0.5 MPa)。随后,采用干燥的压缩空气清理石墨表面的残留砂粒,采用低压等离子喷涂系统 MultiCoat VPS/LPPS Hybrid Coating System 制备 ZrB₂-TiC 复合涂层。喷枪选用 Metco F4,工艺参数见表 1。采用 Metco 6P 火焰喷枪对涂层进行烧蚀实验,氧气流量为 50 L/min,压力为 0.6 MPa;乙炔流量为 50 L/min,压力为 0.2 MPa,烧蚀距离为 50 mm,涂层表温测定约 2000 °C,如图 1 所示。采用双比色红外测温仪监测涂层表温,分别采用扫描电镜、EDS 及 XRD 分析涂层表面形貌、元素和物相。

表 1 低压等离子喷涂工艺参数

电流/A	电压/V	氩气流量/ (L·min ⁻¹)	氦气流量/ (L·min ⁻¹)	载流量/ (L·min ⁻¹)	送粉量/ (g·min ⁻¹)	真空室压力/ kPa	喷涂距离/ mm
720	67	36	12	3	45	50	180

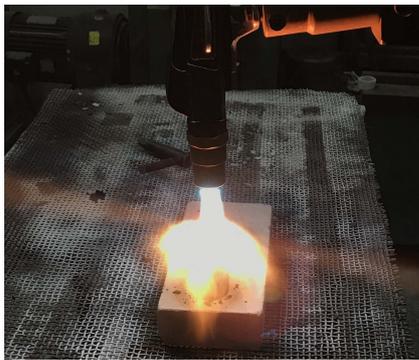


图 1 氧乙炔火焰烧蚀

2 结果与讨论

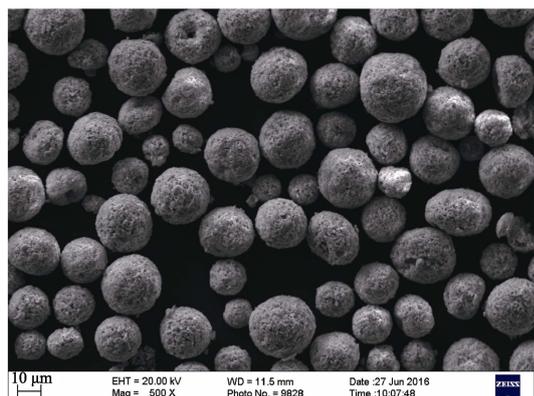
2.1 ZrB₂-TiC 粉体形貌与物相

喷雾造粒制备的 ZrB₂-TiC 复合粉体形貌及物相如图 2 所示,粉体粒度分布较为集中,粒度介于 10~30 μm 之间,粉末呈球形,且流动性好(31 s/50 g)。粉末具有良好的松装密度,约 1.348 g/cm³,未发现破碎粉体,表明粉末具有良好的内聚强度,这有利于喷涂过程中保持连续稳定送粉而不发生破碎。此外,较

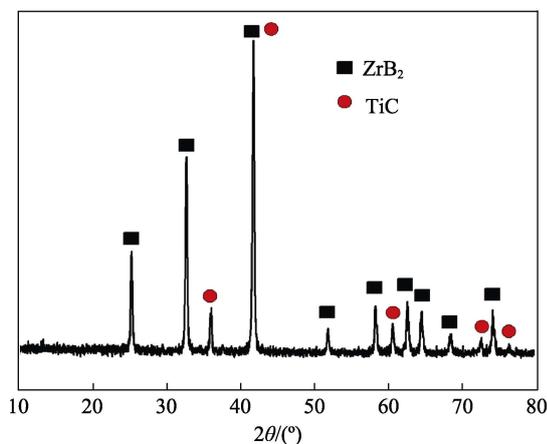
高内聚强度的粉体导热性能更好,有利于喷涂过程中粉体的熔融转变,撞击基体时发生充分变形,进而降低涂层内部孔隙和提高涂层结合强度。通过对粉体进行 XRD 分析,衍射主峰为 ZrB₂,次峰为 TiC,未检测到杂质峰,表明采用喷雾干燥造粒未改变粉末的物相。

2.2 涂层组织结构分析

ZrB₂-TiC 复合涂层的表面和截面形貌照片如图 3 所示。可以看出,低压等离子喷涂所制备的 ZrB₂-TiC 涂层为层状等离子涂层结构,表明 ZrB₂-TiC 复合粉末在喷涂过程中发生了有效的熔化,撞击石墨基体后扁平化沉积。在扁平的单颗内部产生了微裂纹,这是快速冷却所导致的脆性开裂。此外,涂层表面还含有一些微细颗粒(1~5 μm),可能为喷雾造粒的原料粉体(一次粉体)颗粒。喷雾造粒是将一次颗粒团聚粘结而成球形大粒径的颗粒,但大粒径颗粒在低压等离子喷涂过程中熔化程度不充分,因此,沉积后许多未熔化的粉体颗粒保留在涂层内部。所制备的 ZrB₂-TiC 截面形貌照片如图 3b 所示。可以看出,涂层内部无裂纹,致密性良好,这主要与颗粒熔融程度密切相关。熔化程度越高,颗粒越容易变形,变形越



a ZrB₂-TiC/复合粉末形貌



b ZrB₂-TiC 复合粉末物相

图2 ZrB₂-TiC 复合粉末形貌及物相

充分,所形成的涂层越致密。ZrB₂和TiC材料的熔点极高,在短时加热过程中难以完全熔融,因而涂层的孔隙率达到10.8%。涂层结合良好,界面处未出现剥离现象。

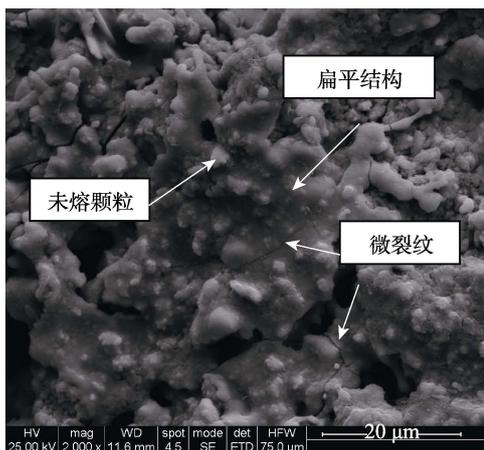
ZrB₂-TiC复合涂层物相分析结果如图4所示。通过对涂层XRD分析可知,涂层含有ZrTiB₄、ZrB₂和ZrTiC₂,主相为ZrB₂,未检测到TiC相。表明在低压等离子喷涂的弧流中,TiC和ZrB₂发生了反应,形成了ZrTiB₄、ZrTiC₂新相。未检测到氧化相,表明低压等离子喷涂可有效避免粉体的氧化。

2.3 涂层结合强度

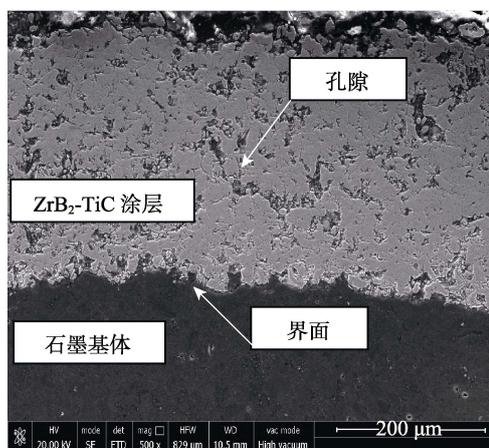
ZrB₂-TiC复合涂层拉伸试验结果如图5所示,通过对三组拉头分析可知,断裂发生在石墨基体与涂层界面处,结合强度分别为5.82、5.52、4.95 MPa。这表明ZrB₂-TiC涂层在低压等离子喷涂过程中,粉体颗粒熔融和搭接较为充分,具有较高的内聚强度,因而未出现从涂层内部断裂的情况。由于低压等离子界面结合仍是机械镶嵌结合,而非原子冶金结合,因此低压等离子喷涂ZrB₂-TiC涂层拉伸优先从界面处发生断裂。

2.4 涂层抗烧蚀性能

氧乙炔2000℃烧蚀5min后,涂层的宏观形貌



a 喷涂态涂层表面形貌



b 喷涂态涂层截面形貌

图3 ZrB₂-TiC 复合涂层微观形貌

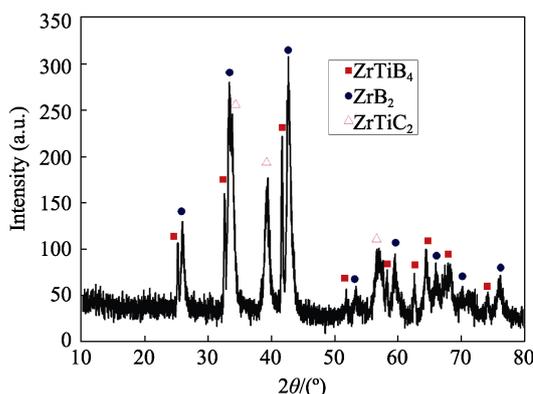


图4 低压等离子喷涂ZrB₂-TiC复合涂层物相

如图6所示。观察发现,涂层保持完整,未发生开裂或剥落等失效,表明该条件下涂层可有效抵御烧蚀。涂层表面颜色呈现黄色,这可以由以下反应解释:



ZrB₂-TiC涂层表面在氧乙炔烧蚀下发生氧化反应,生成ZrO₂、B₂O₃、TiO₂、CO₂等。其中,B₂O₃在1200℃以上快速挥发,CO₂作为气体释放,因而残留于涂层内部的主要为TiO₂和ZrO₂。其中黄色特

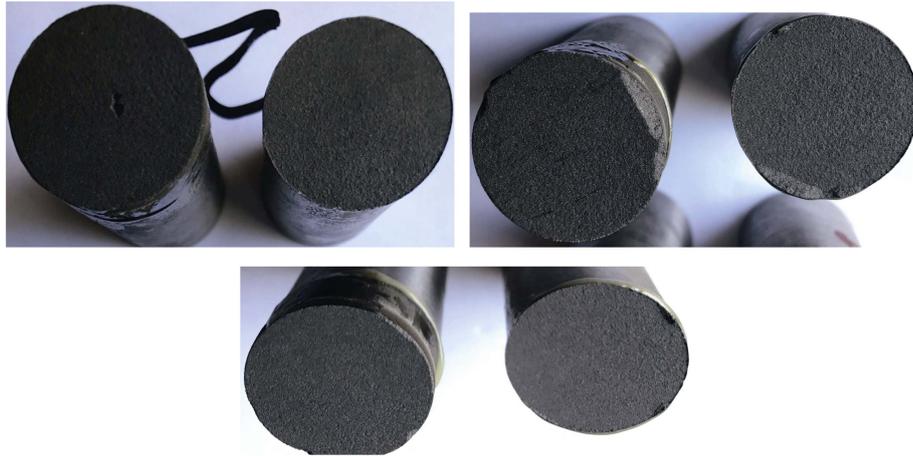
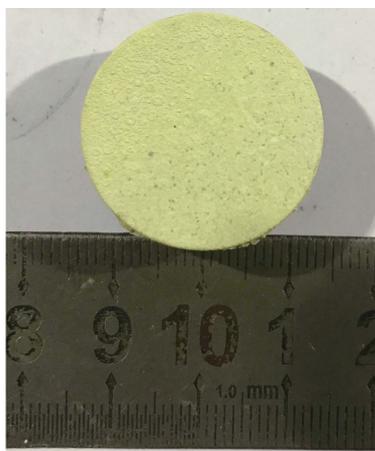
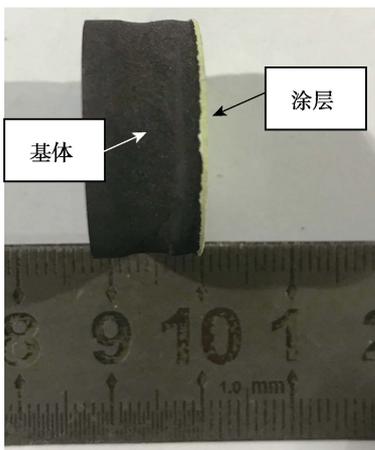


图 5 ZrB₂-TiC 复合涂层拉伸试验结果



a 烧蚀后宏观表面形貌



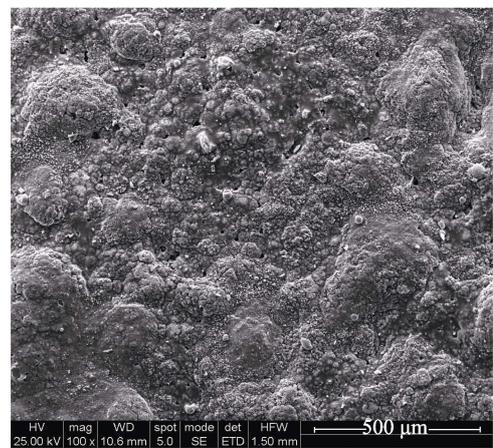
b 烧蚀后试样与涂层结合状态

图 6 ZrB₂-TiC 复合涂层烧蚀后形貌

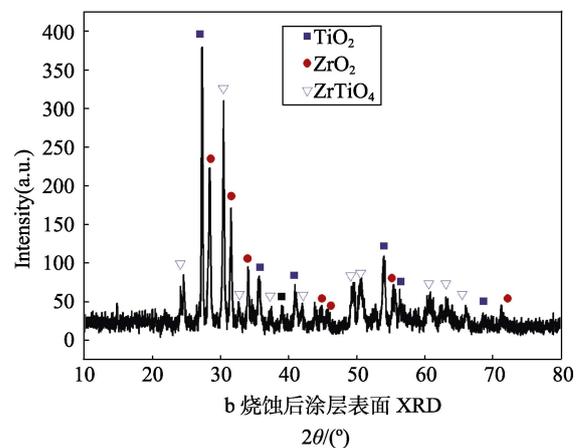
征主要为涂层氧化形成了 TiO₂。试样四周宏观形貌如图 6b 所示，可以看出，烧蚀后，石墨基体四周发生了严重的烧蚀退化，在中心位置出现了明显的烧蚀凹槽，但涂层和石墨基体整体结合良好，未出现剥离等失效。

氧乙炔 2000 °C 烧蚀 5 min 后，ZrB₂-TiC 涂层的微观形貌如图 7a 所示。分析发现，相对于烧蚀前的

喷涂态，涂层表面变得光滑和致密，这有利于提高涂层的抗烧蚀性能。一方面，表面致密度提高有利于降低氧气通过涂层孔隙进入内部的几率，提高涂层的抗氧化性能；另一方面，表面粗糙度降低，有利于减小涂层表面氧乙炔火焰的机械剥蚀，提高涂层的抗冲刷性能。对涂层表面进行 XRD 分析（见图 7b），结果表明，涂层主要含有三种物相，TiO₂、ZrO₂ 和 ZrTiO₄。高于 1500 °C 时，ZrO₂ 可与 TiO₂ 合成 ZrTiO₄^[12]。三



a 烧蚀后涂层表面形貌



b 烧蚀后涂层表面 XRD

图 7 烧蚀后 ZrB₂-TiC 复合涂层表面形貌及 XRD

种物相中, ZrO_2 具有最高的熔点(约 $2700\text{ }^\circ\text{C}$), 在 $2000\text{ }^\circ\text{C}$ 氧乙炔烧蚀作用下, ZrO_2 不会发生熔化, 而 TiO_2 ($1800\text{ }^\circ\text{C}$) 和 $ZrTiO_4$ ($1900\text{ }^\circ\text{C}$) 具有相对低的熔点, 在氧乙炔烧蚀下发生熔化, 依附于 ZrO_2 骨架黏性流动, 填充涂层表面孔隙, 提高涂层表面致密度, 降低表面粗糙度。因此, 涂层表面 TiO_2 和 $ZrTiO_4$ 的含量相对较高, 因而 XRD 图谱中 TiO_2 和 $ZrTiO_4$ 的峰强更高。

烧蚀后涂层的截面形貌照片如图 8 所示。观察发现, 涂层呈现微烧蚀特征, 氧乙炔火焰烧蚀仅发生在距 ZrB_2 -TiC 复合涂层表面约 $2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 的深度, 远低于涂层的厚度。涂层内部组织结构几乎保持与喷涂态一致, 未出现横向和纵向贯穿裂纹, 且涂层与石墨基体的结合紧密, 未出现剥离现象, 这表明涂层整体拥有良好的抗烧蚀性能。

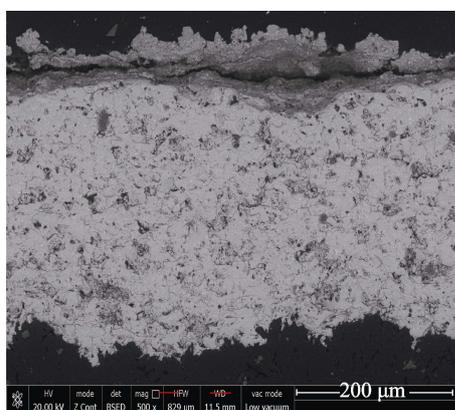


图 8 烧蚀后 ZrB_2 -TiC 复合涂层截面形貌

3 结论

1) 采用喷雾造粒可制备出 ZrB_2 -TiC 复合粉体, 粉体松装密度达到 1.348 g/cm^3 , 粒度介于 $10\sim 30\text{ }\mu\text{m}$, 流动性约 31 s/50g , 呈现显著的两相结构, 适应于低压等离子喷涂要求。

2) 采用低压等离子喷涂可制备出 ZrB_2 -TiC 复合涂层, 涂层均呈现典型的等离子喷涂层状特征, 孔隙率为 10.8% , 结合强度 5.4 MPa , 喷涂后有 $ZrTiB_4$ 、

$ZrTiC_2$ 新相形成。

3) 在 $2000\text{ }^\circ\text{C}$ 氧乙炔烧蚀条件下, ZrB_2 -TiC 复合涂层具有良好的耐烧蚀性能, 且涂层整体保持完整, 未出现开裂和剥落等失效, 烧蚀深度仅为 $2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 。

参考文献:

- [1] ADAM L C, WILLIAM G F, GREGORY E H, et al. High-strength Zirconium Diboride-based Ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87(6): 1170-1172.
- [2] 王馨爽, 陈招科, 熊翔, 等. C/C 复合材料 ZrB_2 -SiC 基陶瓷涂层的微观结构及氧化机理[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(8): 1670-1678.
- [3] 张强, 崔红, 朱阳, 等. ZrB_2 -SiC 复相陶瓷涂层制备及其保护 C/C-SiC 复合材料性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(3): 640-646.
- [4] 段刘阳, 罗磊, 王一光. 超高温陶瓷基复合材料的改性和烧蚀行为[J]. 中国材料进展, 2015, 34(10): 762-767.
- [5] 杨鑫, 黄启忠, 苏哲安, 等. C/C 复合材料的高温抗氧化防护研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2014(1): 1-15.
- [6] 杨卫岐, 何鹏, 林铁松, 等. 原位 TiB_2 增强 ZrB_2 -SiC 接头的界面组织和力学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(4): 901-905.
- [7] ZOU X, FU Q G, LIU L, et al. ZrB_2 -SiC Coating to Protect Carbon/Carbon Composites Against Ablation[J]. Surf Coat Technol, 2013, 226: 17-21.
- [8] ZHOU H J, GAO L, WANG Z, et al. ZrB_2 -SiC Oxidation Protective Coating on C/C Composites Prepared by Vapor Silicon Infiltration Process[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93: 915-919.
- [9] 魏红康, 邓翔宇, 汪长安, 等. ZrB_2 -SiC 超高温陶瓷涂层的抗烧蚀性能研究[J]. 无机材料学报, 2013, 28(3): 256-260.
- [10] ZHANG Yu-lei, HU Zhi-xiong, YANG Bo-xing, et al. Effect of Pre-oxidation on the Ablation Resistance of ZrB_2 -SiC Coating for SiC-coated Carbon/Carbon Composites[J]. Ceramics International, 2015, 41: 2582-2589.
- [11] 文波, 马壮, 柳彦博, 等. 等离子喷涂 ZrC 涂层耐烧蚀性能与机理研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2015(11): 2782-2787.
- [12] 张明熹, 王志发, 卜景龙, 等. $ZrTiO_4$ 材料的合成与性能结构研究[J]. 陶瓷, 2008(5): 17-20.