

# 等离子喷涂距离和氩气流量对 $\text{MoSi}_2$ 涂层结构的影响<sup>①</sup>

古思勇<sup>1</sup>, 张厚安<sup>2</sup>, 颜建辉<sup>1</sup>, 吴海江<sup>1</sup>, 徐红梅<sup>1</sup>

(1. 湖南科技大学 先进材料制备及应用技术研究所, 湖南 湘潭 411201; 2. 厦门理工学院 机械工程系, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 以  $\text{MoSi}_2$  粉末为喷涂原料, 采用大气等离子喷涂技术, 在 K403 镍基合金表面制备了二硅化钼涂层, 考察了不同喷涂距离和氩气流量对  $\text{MoSi}_2$  涂层的相组成和微观组织的影响。结果表明, 随喷涂距离的增加, 涂层的相组成由富硅相向富钼相演变; 氩气流量的增大可减少涂层中的富钼相, 但若流量过大, 则会降低涂层的致密性; 采用喷涂功率为 30 kW、喷涂距离为 100 mm 和氩气流量为 50 L/min 的喷涂工艺可制备出以  $\text{MoSi}_2$  为主相且致密性较高的涂层, 明显提高了基体的高温抗氧化性。

**关键词:** 二硅化钼涂层; 等离子喷涂; 镍基合金; 微观结构

中图分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 0253-6099(2009)06-0078-04

## Effects of Plasma Spraying Distance and Argon Flow on Coating Structure of $\text{MoSi}_2$

GU Si-yong<sup>1</sup>, ZHANG Hou-an<sup>2</sup>, YAN Jian-hui<sup>1</sup>, WU Hai-jiang<sup>1</sup>, XU Hong-mei<sup>1</sup>

(1. Institute of Advanced Materials Synthesis and Application Technology, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, Hunan, China; 2. Department of Mechanical Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361021, Fujian, China)

**Abstract:** Using  $\text{MoSi}_2$  powder as spraying material,  $\text{MoSi}_2$  coating was prepared on the surface of K403 nickel-base alloy by atmospheric plasma spraying technique. The effects of different spraying distance and argon flow on phase composition and microstructure of  $\text{MoSi}_2$  coating were investigated. The results showed that phase composition of the coating changed from Si-rich phase to Mo-rich phase with the increase of the spraying distance. The increase of argon flow can reduce Mo-rich phase in the coating, however, if the flow is excessive, the coating compactness decreases. The coatings with high compactness and  $\text{MoSi}_2$  as main phase were prepared by the spraying process with 30 kW spraying power, 100 mm spraying distance and 50 L/min argon flow, which obviously improved the high temperature oxidation resistance of the matrix.

**Key words:**  $\text{MoSi}_2$  coating; plasma spray; nickel-base alloy; microstructure

金属间化合物  $\text{MoSi}_2$  高温时其表面会形成一层致密的  $\text{SiO}_2$  保护膜, 因而具有特别优异的高温抗氧化性能<sup>[1-2]</sup>, 它常作为难熔金属、石墨和 C/C 复合材料的高温抗氧化涂层<sup>[3-7]</sup>。肖来荣等人<sup>[8]</sup>采用料浆烧结法在 C/C 复合材料基体上制备出以  $\text{MoSi}_2$  为主且与基体结合良好的抗氧化涂层, 在 1 500 °C 下氧化生成  $\text{SiO}_2$  玻璃膜, 能阻挡氧向基体内部的扩散; 用液硅渗透和料浆烧结法在石墨基体上制备的  $\text{SiC/Si-MoSi}_2/\text{MoSi}_2$  抗氧化涂层, 呈现良好的梯度分布特征, 在 1 700 °C 下具有极好的抗氧化和抗热震性能<sup>[9]</sup>; 日本东京钨公司生产的表面为  $\text{MoSi}_2$  涂层的钼材, 具有在高温下耐氧化、

不易变形等特点<sup>[10]</sup>。

镍基高温合金因其优异的高温力学性能, 已被广泛用于制造航空发动机和各类燃气轮机热端部件<sup>[11]</sup>, 但当温度超过 1 000 °C 时, 其高温抗氧化腐蚀性能会显著降低, 为提高镍基合金的抗高温氧化腐蚀性, 可在其表面涂覆防护涂层, 如铝元涂层、热障涂层和高温合金微晶涂层<sup>[12-14]</sup>, 但尚未见  $\text{MoSi}_2$  作为镍基合金涂层的报道。本文拟将  $\text{MoSi}_2$  作为涂层原料, 探讨镍基合金上  $\text{MoSi}_2$  涂层的制备技术, 重点研究不同等离子喷涂距离和氩气流量对  $\text{MoSi}_2$  涂层的相组成和微观组织的影响, 为  $\text{MoSi}_2$  涂层的制备提供指导。

① 收稿日期: 2009-08-11

基金项目: 国防基础科研项目(A3720060515)

作者简介: 古思勇(1983-), 男, 广东梅县人, 硕士, 主要从事高性能复合材料的制备与强韧化理论的研究。

# 1 试验材料及方法

试验基体材料选用 K403 镍基合金, 尺寸为  $\varnothing 10 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ , 先对试样表面进行除油去锈、喷砂清洗处理, 然后在基体上喷涂厚为  $100 \sim 150 \mu\text{m}$  的 NiCo-CrAlY 中间结合层。采用 APS-2000 型大气等离子喷涂设备, 以平均粒度为  $10 \mu\text{m}$  的 MoSi<sub>2</sub> 粉末为喷涂原料, 具体工艺参数见表 1。涂层样品和 K403 合金在箱式炉中于  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  大气环境下氧化, 氧化总时间为 80 h, 每隔一定时间取出样品, 待冷却后用电子分析天平 (精度  $0.1 \text{ mg}$ ) 称量样品氧化前后的质量, 用 D8-Advance 型 X 射线衍射仪检测 MoSi<sub>2</sub> 粉末和涂层的物相组成, 采用 KYKY2800 扫描电镜观察涂层微观组织形貌。

表 1 MoSi<sub>2</sub> 涂层喷涂工艺参数

功率 /kW	喷涂距离 /mm	氩气流量 /( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	送粉速率 /( $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$ )
30	80、100、120	50	18
30	100	50、70、90	18

注: 喷涂距离为喷枪喷嘴与样品的相对距离。

图 1 为 MoSi<sub>2</sub> 粉末的 SEM 形貌图。从图 1 可见, 粉末呈不规则颗粒状, 平均粒径约  $10 \mu\text{m}$ 。图 2 为原始粉末 XRD 图, 粉末主要由 MoSi<sub>2</sub> 相组成, 还含有极少量 Mo、Si 和 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>。

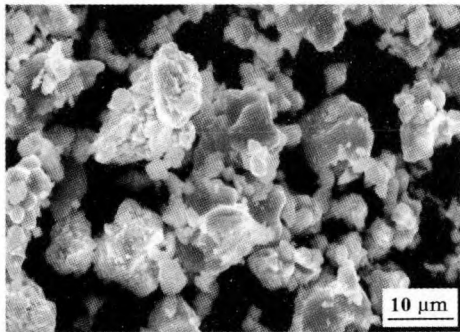


图 1 MoSi<sub>2</sub> 粉末 SEM 形貌

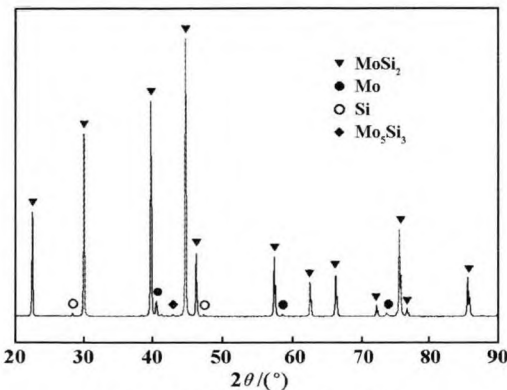


图 2 MoSi<sub>2</sub> 原始粉末相组成

# 2 实验结果及讨论

## 2.1 喷涂距离对涂层结构的影响

图 3 为不同喷涂距离时 MoSi<sub>2</sub> 涂层的衍射谱。从图 3 可见, 涂层的相组成与 MoSi<sub>2</sub> 粉末的相组成存在差异, 3 种距离所制得的涂层均不同程度地含有 MoSi<sub>2</sub>、Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、Mo 3 种物相。距离为 80 mm 时, MoSi<sub>2</sub> 为涂层主相, Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 为次相并含有少量的 Mo 相; 距离为 100 mm 时, Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 Mo 峰强度增强; 当距离增大到 120 mm 时, 单质 Mo 已变为涂层的主相, Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 为次相, 只含有少量的 MoSi<sub>2</sub> 相。可见, 随着喷涂距离的增加, 涂层的主相由富硅相向富钼相演变。由于在大气喷涂过程中, 氧气被卷入, Si 优先氧化形成非晶态 SiO<sub>2</sub>, 而 SiO<sub>2</sub> 易挥发, 导致大量的 Si 损失, 从而形成富钼相或单质 Mo, 文献 [15] 也得到类似的研究结果。在喷涂过程中熔融的 MoSi<sub>2</sub> 可能发生如下反应:

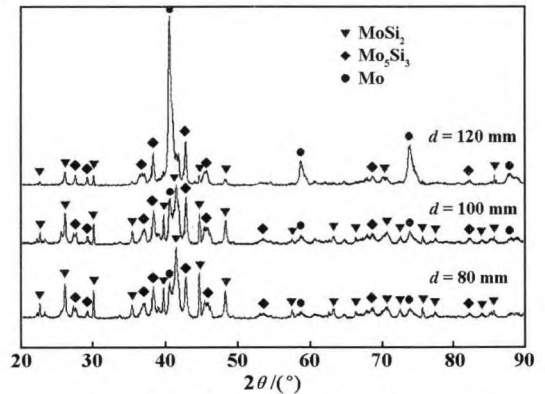
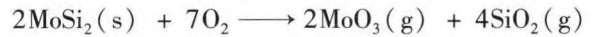
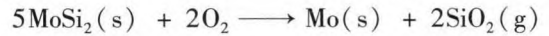
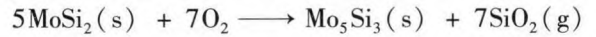


图 3 不同喷涂距离时 MoSi<sub>2</sub> 涂层相组成

喷涂距离的大小, 直接影响粉末颗粒与大气接触时间的长短, 影响其氧化程度。距离为 80 mm 时, 粉末颗粒在空中停留时间较短, 缩短了颗粒与大气接触的时间, 导致颗粒氧化程度较低, 涂层以 MoSi<sub>2</sub> 为主相。随着喷涂距离的增加, 延长了颗粒熔融和颗粒与大气接触的时间, 加剧了颗粒的氧化, 加快了涂层向富钼相的演变, 使得距离为 120 mm 时, 单质 Mo 成为涂层主相, 只含有少量的 MoSi<sub>2</sub> 相。因此, 喷涂距离为 80 ~ 100 mm 时, 有利于形成以 MoSi<sub>2</sub> 为主相的涂层。

图 4 为不同喷涂距离时 MoSi<sub>2</sub> 涂层的表面和截面形貌。从图 4 可见, 随着喷涂距离的增加, 粉末颗粒熔化程度和涂层致密性增加。喷涂距离为 80 mm 时, 涂层表面疏松多孔, 截面呈颗粒状堆积, 含大量孔隙, 与基体结合状态较差; 距离为 100 mm 和 120 mm 时, 涂

层表面的颗粒熔化程度好,呈扁平状,截面形貌呈片层状结构,组织密实均匀,含少量孔隙且涂层与基体的凹凸表面相互嵌合而结合良好。

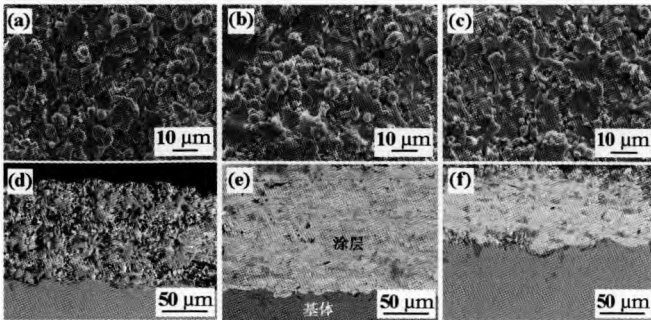


图4 不同喷涂距离时 MoSi<sub>2</sub> 涂层表面和截面形貌

表面:(a) 80 mm; (b) 100 mm; (c) 120 mm;

截面:(d) 80 mm; (e) 100 mm; (f) 120 mm

喷涂距离的大小与粉末颗粒的氧化程度、熔化程度和冲击动能相关。喷涂距离为 80 mm 时,颗粒在空中停留的时间过短,多数颗粒不能充分熔化和加速,冲击动能较低,导致大部分粉末颗粒或保持原有颗粒特征或仅表面熔解又很快凝固成球状颗粒而堆积在一起,颗粒间有明显间隙,涂层疏松多孔;距离为 100 mm 和 120 mm 时,颗粒有足够的时间充分熔化和加速,涂层表面致密;另外,距离为 120 mm 时的涂层表面状态较好,也归因于涂层主相已变为单质 Mo,其粒子在高温下有很好的塑性,能在基体上能更好地铺展开。

## 2.2 氩气流量对涂层结构的影响

图5为喷涂功率 30 kW 和喷涂距离 100 mm 条件下,不同氩气流量时 MoSi<sub>2</sub> 涂层的衍射谱。从图5可见,低氩气流量(50 L/min)时,涂层主要由 MoSi<sub>2</sub>、Mo 和 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相组成;随着氩气流量的增加,涂层中 Mo 相减少,富硅相增多;当氩气流量增加到 90 L/min 时,涂层中仅含较少单质 Mo 相。这说明氩气流量的增加,能有效地减少涂层中的富钼相,归因于随着氩气流量的增大,气体在喷嘴内被加热、电离,引起体积膨胀加

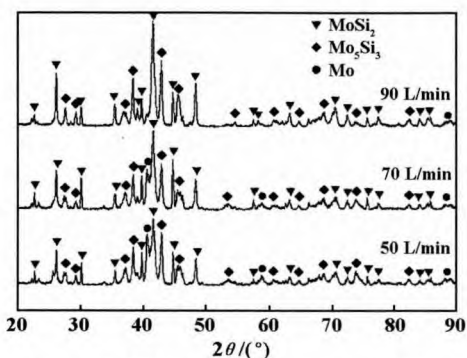


图5 不同氩气流量时 MoSi<sub>2</sub> 涂层相组成

剧,使得等离子气飞行速度加快,导致熔融或半熔态的 MoSi<sub>2</sub> 粉末与大气接触的时间缩短,减小了其氧化程度。

图6为不同氩气流量时 MoSi<sub>2</sub> 涂层表面和截面形貌。从图6可见,在氩气流量为 50 L/min 时,颗粒熔化充分而成扁平状,涂层表面光滑致密,截面形貌均呈典型片层状结构,熔化颗粒层堆效果好,含少量孔隙,涂层与基体表面相咬合使得结合完好;氩气流量为 70 L/min 和 90 L/min 时,熔化不良的颗粒增多,涂层表面疏松,截面组织不均匀且含大量孔隙,这将大大弱化涂层间的结合性能。

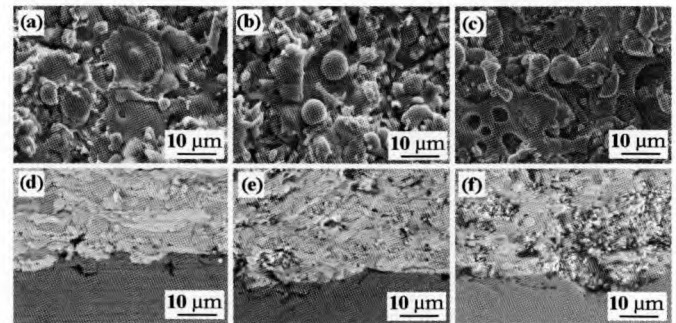


图6 不同氩气流量时 MoSi<sub>2</sub> 涂层表面和截面形貌

表面:(a) 50 L/min; (b) 70 L/min; (c) 90 L/min

截面:(d) 50 L/min; (e) 70 L/min; (f) 90 L/min

氩气流量的大小影响等离子焰流的热焓和流速,从而影响粉末颗粒的熔化程度、涂层致密性等,流量过大或过小均对涂层产生不利影响。氩气流量增大,增强了焰流的刚性,可提高粒子的速度和温度;但若流量过大,过量的气体会冷却等离子体的焰流,使热焓和温度下降,不利于粉末的加热,同时粒子的喷射速度过高,这也会导致颗粒熔化不良,涂层疏松多孔;氩气流量过小,则会使喷枪工作电压下降,使焰流软弱无力,引起喷嘴烧蚀。氩气流量为 50 L/min 时,粉末能充分熔化且有较大的冲击动能,能在基体上充分铺展开,使涂层表面光滑致密;而氩气流量增加到 70 L/min 和 90 L/min 时,由于流量过大,导致粉末熔化不良,涂层疏松、致密性差。

## 2.3 涂层抗氧化性能

采用喷涂功率为 30 kW、喷涂距离为 100 mm 和氩气流量为 50 L/min 的喷涂工艺制备的 MoSi<sub>2</sub> 涂层样品和 K403 合金在 1 200 °C 的氧化速率如图7所示。从图7可见,样品氧化 80 h, K403 合金的氧化速率为 0.605 g/(m<sup>2</sup>·h),而 MoSi<sub>2</sub> 涂层样品的氧化速率为 0.0582 g/(m<sup>2</sup>·h),仅为未涂层样品的 9.62%,因此,在 K403 合金表面等离子喷涂 MoSi<sub>2</sub> 涂层可以明显提高基体的高温抗氧化性。



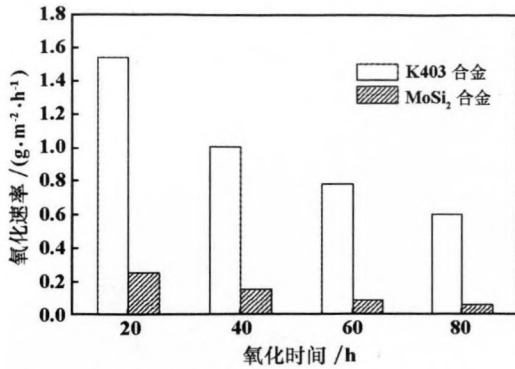


图7 1200 °C时 MoSi<sub>2</sub> 涂层样品和 K403 合金的氧化速率

### 3 结 论

1) 喷涂距离对涂层结构有较大影响,随着喷涂距离的增加,涂层的相组成由富硅相向富钼相演变;采用100 mm的喷涂距离可制备出以 MoSi<sub>2</sub> 为主相且致密性较好的涂层。

2) 氩气流量的增加可减少涂层中的富钼相,但若流量过大,则会降低涂层的致密性,氩气流量为50 L/min时,涂层以 MoSi<sub>2</sub> 为主相且致密性较好。

3) 1200 °C氧化80 h, K403 合金表面喷涂 MoSi<sub>2</sub> 涂层后样品的氧化速率为0.0582 g/(m<sup>2</sup>·h),仅为K403合金的9.62%, MoSi<sub>2</sub> 涂层显著地提高了基体合金的高温抗氧化性。

#### 参考文献:

[1] 冯培忠,曲选辉,杜学丽,等. 二硅化钼抗氧化性的研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2006,24(1):64-68.  
 [2] 颜建辉,张厚安,李益民,等. 不同致密度的 MoSi<sub>2</sub> 材料在1200 °C的循环氧化特性[J]. 矿冶工程, 2006,26(6):81-87.

[3] Tabaru T, Shobu K, Sakamoto M, *et al.* Oxidation behavior of Mo (Si<sub>0.6</sub>, Al<sub>0.4</sub>)<sub>2</sub>/HfB<sub>2</sub> composites as aluminum reservoir materials for protective Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formation[J]. Scripta Materialia, 2003,49(8):767-772.  
 [4] Ito K, Numakura H, Hayashi T, *et al.* Oxidation protective silicide coating on Mo-Si-B alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005,36(3):627-636.  
 [5] Kuchino J, Kurokawa K, Shibayama T, *et al.* Effect of microstructure on oxidation resistance of MoSi<sub>2</sub> fabricated by spark plasma sintering[J]. Vacuum, 2004,73(3-4):623-628.  
 [6] Tabaru T, Kim J, Shobu K, *et al.* Development of Mo(Si,Al)<sub>2</sub>-base oxidation-resistant coating on Nb-base structural materials[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005,36(3):617-626.  
 [7] Qiangang Fu, Hui Xue, Hejun Li, *et al.* MoSi<sub>2</sub>-improved SiC coating to protect carbon/carbon composites against oxidation[J]. Surface Review and Letters, 2007,14(4):795-799.  
 [8] 肖来荣,许谅亮,易丹青,等. C/C 复合材料硅化物涂层形貌及结构[J]. 粉末冶金材料科学与工程,2006,11(5):281-285.  
 [9] 赵娟,王贵,刘朗. SiC/Si-MoSi<sub>2</sub>/MoSi<sub>2</sub> 涂层的抗氧化性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008,28(3):161-165.  
 [10] 李惠萍. 在高温下耐氧化的硅化钼涂层[J]. 中国铝业, 2000,4(1):44.  
 [11] 傅恒志. 未来航空发动机材料面临的挑战与发展趋向[J]. 航空材料学报, 1998,18(4):52-53.  
 [12] 杨世伟,刘海涛,朱玲斌,等. K4104 合金渗 Al-Si 涂层抗高温氧化性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006,26(6):371-375.  
 [13] Guofeng Chen, Hanyi Lou. Effect of Nanocrystallization on the Oxidation Behavior of a Ni-8Cr-3.5Al Alloy[J]. Oxid Metals, 2000,54(1):155-162.  
 [14] 王宁,耿泰,曹晓明. 等离子喷涂及梯度功能材料研究进展[J]. 金属材料的开发与应用, 2004(2):29-31.  
 [15] Totemeier T, Wright R, Swank W. FeAl and Mo-Si-B intermetallic coatings prepared by thermal spraying[J]. Intermetallics, 2004,12(12):1335-1344.