

文章编号: CN31-1363(2000)01-0137-06

碳化硼涂层显微结构和性能研究

曾 毅, 冯景伟, 张叶方, 丁传贤

(中国科学院上海硅酸盐所, 上海 200050)

摘 要: 本文研究了碳化硼等离子喷涂涂层的显微结构和电导率. 发现涂层中存在多种显微结构, 颗粒状和板状的碳化硼相为主相; 涂层中金属 Fe 杂质相的存在是涂层电导率出现异常的决定因素; 碳化硼涂层中还发现了由 B、O 和 Fe 三种元素组成的杂质相, 其显微硬度比碳化硼低, 这是碳化硼涂层显微硬度同碳化硼陶瓷相比要低的一个重要原因.

关 键 词: 碳化硼涂层; 显微结构; 电导率

中图分类号: O 613 **文献标识码:** A

1 引言

等离子喷涂碳化硼涂层是一种具有广泛用途的新型陶瓷涂层. 目前对其研究主要集中在制备工艺和工艺参数对涂层性能, 如涂层气孔率、显微硬度、电导率等等的影响上^[1~3]. 由于等离子喷涂制备碳化硼涂层较困难, 且碳化硼的高显微硬度 (49.5 GPa) 使得制备透射电镜试样困难较大, 因此对涂层的显微结构的研究没有见到报道.

在成功制备出具有高显微硬度、低气孔率和良好的耐热冲击的碳化硼涂层的基础上^[4], 本文研究了涂层显微结构同其性能间的关系, 详细研究了碳化硼原始粉末中含 Fe 杂质对涂层显微结构和电导率等的影响, 以期对进一步改进喷涂工艺, 为碳化硼涂层的制备和应用提供指导.

2 实验

在 Sulzer Mecto 公司生产的大气等离子喷涂设备上对碳化硼涂层的喷涂. 喷涂工艺参数如表 1 所示. 原始碳化硼粉末和等离子喷涂后所得涂层用 $\text{CuK}\alpha_1$ 靶 X 光衍射进行相组成分析. 用压痕法测量涂层显微硬度, 涂层气孔率采用金相法进行测量. 用标准四探针法测量涂层表面电导率, 涂层试样尺寸为 $1.2\text{cm} \times 1.2\text{cm}$. 为了防止高温下铂电极与不锈钢基底产生合金化, 测量前在不锈钢基材背面溅射一层铂; 为了防止碳化硼在高温下的氧化, 在惰性气体气氛下测量涂层电导率.

将涂层细磨至 $50\mu\text{m}$ 后, 采用离子减薄技术制成透射电镜试样进行观察.

收稿日期: 1999-02-10, 收到修改稿日期: 1999-04-20

作者简介: 曾 毅, 男, 1973 年生, 博士

表 1 大气喷涂碳化硼涂层工艺参数

Table 1 Spray parameters for atmospheric spray of boron carbide coatings

Powder feed gas	Ar, 2.0slpm
Powder feed rate	10g/min
Gun type	F4-VB(Having Ar gas shroud)
Spray distance	80mm
Spray gas Ar	30slpm
Spray gas H ₂	10slpm
Spray power	43kW

3 结果和讨论

3.1 XRD 分析

图 1 为原始粉末的 XRD 图谱. 由图 1 可知, 原始粉末的主相为碳化硼, 还含有少量的游离碳组成. 表 2 为它的化学分析结果, 原始粉末中除了 B、C 两种元素外, 还存在 Fe、O、Si 杂质元素等. 其中 O 的含量最高, 约占 4%; Fe 的含量次之, 约占 2%. 化学分析结果说明原始粉末中除了 B₄C 相外, 还有 Fe₂O₃ 和 SiO₂ 等杂质.

表 2 碳化硼原始粉末的化学分析结果

Table 2 Chemical analysis results of starting boron carbide powders

Element	B	C	O	Fe	Si
Percentage/wt%	75	18	4	2	1

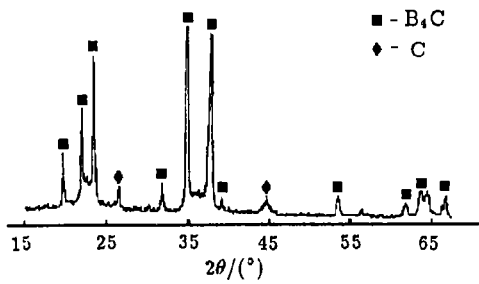


图 1 碳化硼粉末的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD spectrum of boron carbide powders

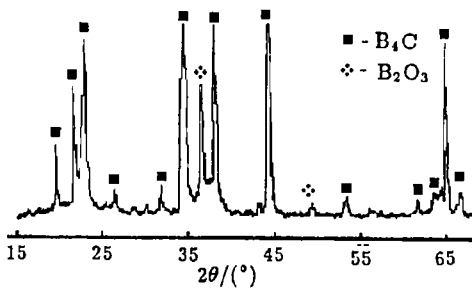


图 2 碳化硼涂层的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD spectrum of boron carbide coating

图 2 为等离子喷涂 B₄C 涂层的 XRD 图谱. 同原始粉末的结果相比较, 涂层中游离碳峰消失了, 出现了较明显的 B₂O₃ 峰. 这说明在等离子喷涂过程中, 部分 B₄C 发生了氧化形成 B₂O₃; 游离碳可能也同其他物质发生反应, 使其含量明显降低.

3.2 涂层显微硬度分析

表 3 为 B_4C 涂层显微硬度分布. 由表中可知, 该涂层具有较高的显微硬度, 平均为 23.4GPa, 但显微硬度表现出较大的波动性, 最低仅为 12GPa, 最高达 34GPa. 用金相法对涂层气孔率进行测量, 表 4 为涂层气孔率分布. 由表中可知, 该涂层气孔率较低, 未出现如显微硬度那样明显的波动, 表现出较好的稳定性.

表 3 B_4C 涂层显微硬度分布

Table 3 Distribution of microhardness of B_4C coating

Measured point	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Average value
Micrhardness/GPa	23	27	26	12	26	34	15	21	22	28	23.4

表 4 B_4C 涂层气孔率分布

Table 4 Distribution of porosity of B_4C coating

Measured area	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Average value
Porosity/%	3.7	4.1	4.2	3.9	4.0	4.3	3.8	3.7	3.9	4.0	4.0

3.3 涂层电导率

图 3 为碳化硼涂层电导率随温度变化曲线. 由图 3 可知, 随着温度的升高, 所测得碳化硼涂层的表面电导率增加, 但不是呈指数增加. 这和我们以前工作所得的结果^[4]相比较有明显差异. 这可能是由于本工作中使用的原始粉末中含有 Fe_2O_3 , 并在喷涂过程中形成金属 Fe 所致. 这一点将在下节中说明. 另外由图 3 可知, 涂层的室温电导率分别为 $25 S \cdot cm^{-1}$, 同以前所制得的碳化硼室温电导率 $0.33 S \cdot cm^{-1}$ 相比要高得多. 这可能也是由于涂层中存在单质 Fe 相所导致.

3.4 TEM 分析

采用透射电镜观察了等离子喷涂碳化硼涂层的显微结构. 结果表明, 碳化硼涂层存在多种结构, 见图 4. 碳化硼粉末经等离子体高温熔化、淬冷, 形成了等离子喷涂涂层常见的致密堆积结构, 见图 4. 由图 4(a) 可知, 晶粒发育完全, 堆积紧密, 晶粒尺寸在 100~300nm 之间. 图 4(b) 显示了涂层中还有条形板状结构, 其尺寸为 μm 级. 这可能同涂层在淬冷过程中热传导方向密切相关^[5]. 此外, 涂层中还存在部分黑色相, 见图 5, 其电子衍射显示了两套衍射花样. 这说明该处除了碳化硼以外还有杂质相存在. 能谱分析结果证明, 黑色相为纯 Fe 相, 见图 6. 金属 Fe 的存在, 表明碳化硼原料中的 Fe_2O_3 , 在喷涂过程中被 H_2 或 C 还原成 Fe. 因为 Fe 电导率比碳化硼大得多, 且随温度的增加而几乎没有变化. Fe 杂质相

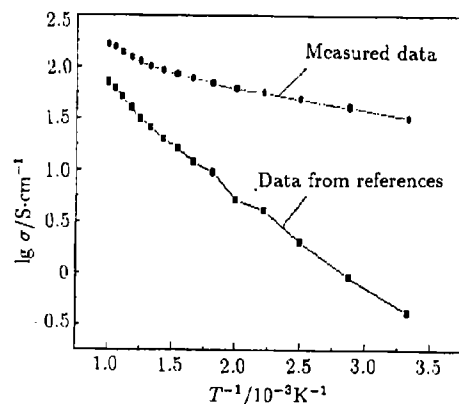


图 3 碳化硼涂层表面电导率随温度变化曲线

Fig. 3 Curves of electronic conductivity of boron carbide coating vs temperature

的发现有力地佐证了图 3 所示的碳化硼涂层具有较高的电导率且随温度增加而变化不明显这一现象。

除了金属 Fe 外, 碳化硼涂层中还存在其它杂质相 (见图 7)。A 点能谱分析结果表明, 该相由 B、O 和 Fe 三种元素组成, 见图 8。图 7(b) 为对应 A 点的电子衍射, 计算出的该相晶面间距如表 5 所示。查 X 衍射卡片可知, 由 B、O、Fe 组成的化合物只有两种, 同它们的晶面间距相比较, 该相的晶面间距与 Fe_3BO_6 最接近, 因而推测该相可能为 Fe_3BO_6 。图 7(c) 为 Fe_3BO_6 杂质相周围主相 B 点的电子衍射图谱, 它可以标定为六方晶系 B_4C 的 $[210]$ 晶带的电子衍射花样。由图 7 可知, Fe_3BO_6 杂质相经离子溅射后, 同主相相比已明显变薄, 而

表 5 杂质相同 B、O、Fe 化合物晶面间距比较

Table 5 Comparison of lattice distance between impurity phase and compounds consisting of B, C and Fe element

Lattice distance of impurity phase $d/\text{\AA}$	2.95	2.70	1.6.	1.47
Lattice distance of Fe_3BO_6 $d/\text{\AA}$	2.96/ x	2.68/2	1.576/1	1.441/3
Lattice distance of $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{BO}_3)\text{O}_2$ $d/\text{\AA}$	2.92/1	2.74/1	2.577/ x	1.53/1

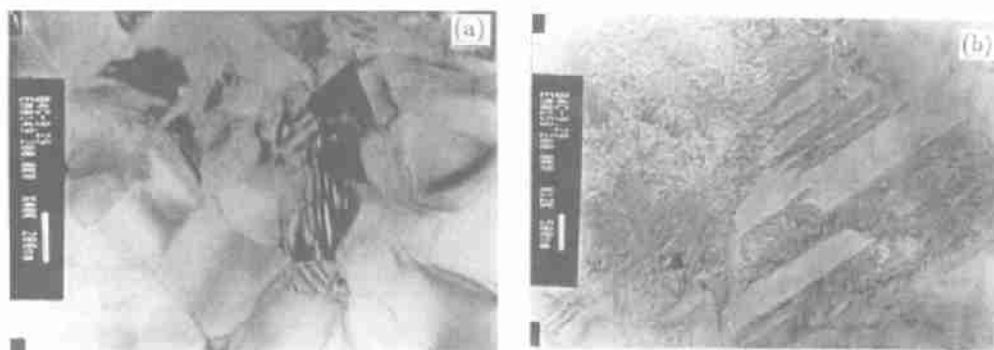


图 4 碳化硼涂层表面 TEM 形貌

Fig. 4 TEM morphology of boron carbide coating

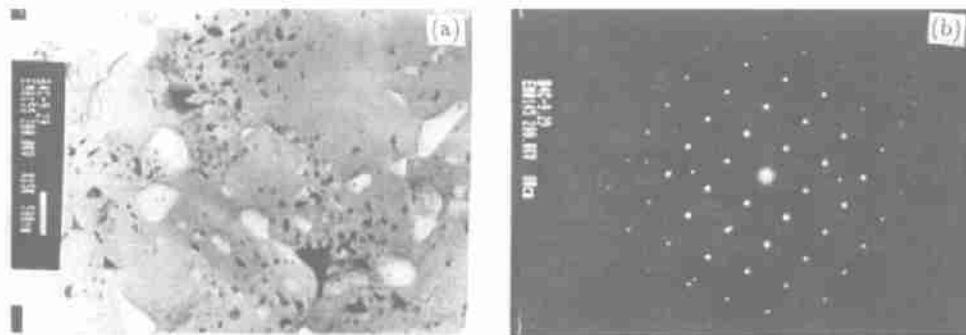


图 5 碳化硼涂层内部金属 Fe 杂质相形貌

Fig. 5 TEM micrograph of impurity phase of metal Fe in boron carbide coating

该杂质相旁边的白色多边形已完全被击穿形成了空穴. 由此推测, 白色多边形中原本是喷涂过程中产生的氧化硼, 由于它的极低硬度, 使得它在离子溅射过程中就被完全击穿形成空穴; 而 Fe_3BO_6 杂质相的显微硬度要比氧化硼高, 但比主相碳化硼低得多, 因而经离子溅射后变得比碳化硼主相薄. 正是由于硬度低的 Fe_3BO_6 杂质相和氧化硼相的存在使得碳化硼涂层的显微硬度 (23.4 GPa) 同碳化硼陶瓷的显微硬度 (49.5 GPa) 相比仍有较大差距. 因而欲进一步提高碳化硼涂层显微硬度需提高碳化硼原始粉末的纯度, 尽量减少杂质, 尤其是含 Fe 杂质.

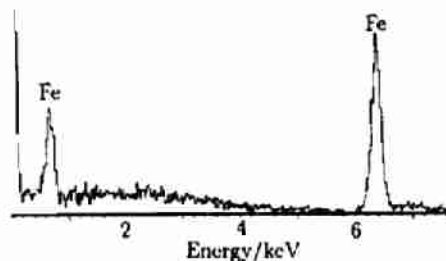


图 6 碳化硼涂层内部黑色相能谱分析图谱
Fig. 6 EDS results of boron carbide coating



图 7 碳化硼涂层内另一杂质相形貌

Fig. 7 TEM micrograph of new impurity phase in boron carbide coating

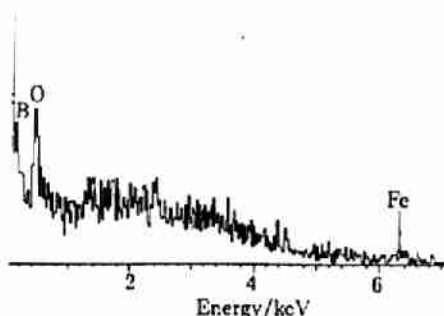


图 8 碳化硼涂层内部另一杂质相能谱分析图谱

Fig. 8 EDS results of new impurity phase in boron carbide coating

4 结论

碳化硼涂层中碳化硼相为主相, 它以颗粒状和片状两种结构存在. 涂层中金属 Fe 杂质相的存在, 使得碳化硼的电导行为同文献报道的相比出现明显异常. 此外, 涂层中还发现了由 B、O 和 Fe 元素组成的杂质相, 其显微硬度比碳化硼主相要低. 涂层中还有少量被完全击穿形成空穴的白色结构, 该结构可能是在喷涂过程中氧化形成的 B_2O_3 相. 因此碳化硼原始粉末中含 Fe 杂质会使得等离子喷涂碳化硼涂层的电导率增加, 显微硬度降低.

参考文献:

- [1] Ducos M, Gauthier E. *Surface Engineering*, 1993, **9**: 134-138.
- [2] Mallener W, Stover D. *Proceeding of the 1993 National Thermal Spray Conference, Anaheim, CA*, 7-11 June 1993.
- [3] Mallener W, Grob W J, Stover D. *Proceeding of the 7th National Thermal Spray Conference* 20-24 June 1994, Boston, Massachusetts.
- [4] 曾毅等 (ZENG Yi, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1999, **14** (1): 127132-
- [5] 奚同庚. 无机材料热物性. 上海: 上海科学技术出版社, 1981.

Relationship Between Properties and Microstructure of Plasma Sprayed Boron Carbide Coating

ZENG Yi, FENG Jing-Wei, ZHANG Ye-Fang, DING Chuan-Xian

(Shanghai institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The microstructure and the electronic conductivity of plasma sprayed boron carbide coating were studied. The results show that B_4C phase in the coating exists in two major structure-grained and flaky structures. Metal Fe as the impurity phase in the coating is the key factor resulting in the abnormality of electronic conductivity of B_4C coating. Another impurity phase, which consists of B, C and Fe elements, will decrease the microhardness of B_4C coating.

Key words boron carbide coating; microhardness; electronic conductivity; impurity phase