

等离子喷涂碳化硼涂层相组成和电学性能研究*

曾毅 张叶方 黄静琪 丁传贤
(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

采用大气等离子喷涂,在不同喷涂距离下制备了碳化硼涂层,研究了喷涂距离对碳化硼涂层的显微结构、相组成和电导率的影响.用EDS和XPS分析了涂层的相组成;扫描电镜观察涂层的显微结构;标准四探针法测量涂层的电导率.结果表明,喷涂距离不仅会影响碳化硼涂层的显微结构,而且会改变碳化硼涂层的相组成;等离子喷涂碳化硼涂层的表面电导率随温度的增加而增加,表现出明显的半导体特性;涂层表面电导率同相组成和显微结构密切相关,涂层中 B_2O_3 相含量越高,气孔率越大,则涂层的电导率越低.

关键词 碳化硼涂层,喷涂距离,电导率,显微结构

分类号 TN 304

1 引言

碳化硼是一种由低原子序数元素组成的轻质陶瓷材料,它具有菱形结构^[1],C含量可在8.8%~20%范围内变化.其结构的一个显著特点为二十面体间直接键连,二十面体与三原子链键连成束状结构.当碳化硼中富集10B时,它能成为高效的中子吸收材料.因此它又被喷涂在裂变反应堆的第一壁,作为保护涂层^[2]. B_4C 还具有很高的热电驱动力,可以用来制作高温热电偶^[3,4];近年来发现碳化硼还是一种半导体材料^[5],关于它的导电性能的研究引起了人们的广泛关注.

目前,关于碳化硼电学性能的研究主要集中于块体材料,等离子喷涂的碳化硼涂层的电学性能的研究尚未见报道.

本文主要研究不同喷涂距离对等离子喷涂碳化硼涂层的显微结构、相组成和涂层表面电导率的影响.

2 实验

碳化硼涂层试样是在改进后的Sulzer Metco公司生产的大气喷涂设备上进行的.采用商用 B_4C 粉末作原料,其颗粒尺寸为 $9\sim 60\mu m$.其粒度分布如表1所示.基体材料为不锈钢.喷涂前,将不锈钢基材进行喷沙处理,以增加表面粗糙度,提高涂层与金属基体间的结合强度.经过工艺优化后,确定选用41kW功率(电流:700A,电压58V)为最佳工艺参数.为了研究喷涂距离对结构和性能的影响,分别选用60、80、120mm的喷涂距离为实验条件.

* 1998-05-13 收到初稿, 1998-05-25 收到修改稿

涂层表面电导率的测量采用标准四探针法. 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. 用电子探针观察涂层的显微结构; 用 XPS 分析涂层表面的相组成; 用 EDS 定量分析涂层表面的化学组成.

表 1 B_4C 粉末的颗粒分布

Table 1 B_4C particle size distribution

Size range/ μm	Percentage/wt. %
>62	5
55~62	5
33~55	40
18~33	40
9~18	9
<9	1

3 实验结果和讨论

3.1 喷涂距离对 B_4C 涂层显微结构和相组成的影响

图 1 为不同工艺条件下制备的碳化硼涂层显微结构照片. 由图 1 可知, 碳化硼涂层的气孔分布、形态以及气孔率与喷涂距离密切相关. 在较小喷涂距离下所制得的涂层致密、气孔较小、气孔分布均匀, 见图 1(a). 在较大喷涂距离下所得的涂层, 气孔较大、气孔分布不均、且在涂层中呈现明显的裂纹等缺陷, 见图 1(b) 和 (c). 这也许和熔化了了的碳化硼粉末颗粒经过较长距离的飞行过程表面冷却和受环境空气中氧化作用有关.

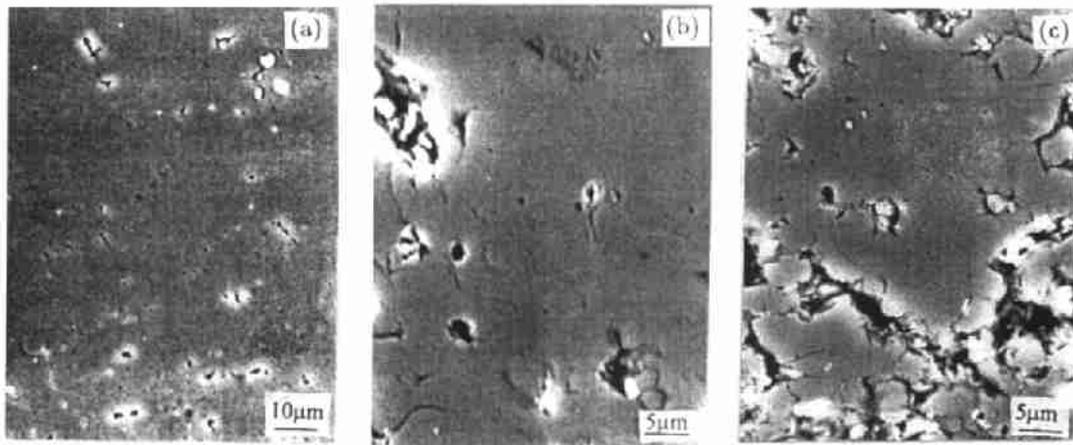


图 1 不同喷涂距离 B_4C 涂层的 SEM 形貌

Fig. 1 Micrographs of B_4C coatings deposited at different spraying distance

(a) 80mm ; (b) 100mm ; (c) 120mm

将 B_4C 原始粉末和在不同喷涂距离下制备的 B_4C 涂层试样进行 EDS 分析, 测量其化

学组成, 其结果见表 1. 为了比较起见, 还用化学方法测定 B_4C 原始粉末的组成, 分析结果亦见表 2. 从表 2 中可知, 对已知化学组成的 B_4C 粉末的 EDS 定量结果同其化学分析结果相比, B 的含量偏低, 误差范围为 $\pm 5\%$; C 的含量偏高. 尽管对超轻元素的定量分析还不是非常准确, 是半定量分析结果, 但对已知组份样品的定量分析结果证明: 该能谱在相同分析条件下, 对 B、C、O 元素的定量结果具有可比性. 由表 1 可知, 随着喷涂距离的增加, 涂层中 B、C 元素的含量减少, B/C 比亦相应减少. 当喷涂距离 $> 100\text{mm}$ 后, O 元素的含量增加. 这表明在等离子喷涂碳化硼过程中, 如喷涂距离增加, 会使碳化硼粉末的氧化程度增加.

表 2 碳化硼粉末和不同喷涂距离碳化硼涂层的 EDS 半定量分析结果

Table 2 EDS results of B_4C powder and coatings at different spraying distance

Sample No.	Spraying distance/mm	Composition/at%			Atomic ratio B/C
		B	C	O	
Powder*	-	80.1	19.8	0.01	4.04
Powder	-	77.1	22.9	-	3.36
1# coating	80	80.0	20.0	-	4.00
2# coating	100	76.1	19.5	4.4	2.28
3# coating	120	72.8	18.1	9.1	2.27

* Chemical analysis results

为了进一步确证 B_4C 涂层试样的相组成, 我们对不同喷涂距离的涂层试样进行 XPS 分析, 表 3 为 B_{1s} 电子结合能. 表 4 为由 XPS 结果计算出的 B_4C 涂层的相组成. 由表 3 中可知, 在 1# 碳化硼涂层内部, 除了 B_4C 相外, 还出现了其他 B-C 化合物. 这是由于在喷涂过程中, B_4C 粉体受高温等离子体的作用, B_4C 相发生了相变所致. 可惜的是, 由于没有其他 B-C 化合物对应的标准结合能数据, 无法分析其他 B-C 化合物的化学配比. 随着喷涂距离的增加, B_4C 相转变为其他 B-C 化合物的现象依然存在; 此外, 涂层中还产生了氧化硼相. 在 100mm 和 120mm 的喷涂距离下, B_2O_3 相的含量分别为 5% 和 12%. 这可能是由于较长的喷涂距离使得熔化的碳化硼粉体在大气中运动的时间更长, 因此喷涂距离越长, 碳化硼粉体受空气的氧化越严重, B_2O_3 的含量就越高.

表 3 不同相中 B_{1s} 的电子结合能

Table 3 Binding energy of B_{1s} in different phases

	Binding energy of B_{1s}/eV
B_4C	187.9
Other B-C compound	190.0
B_2O_3	193.3

EDS 和 XPS 的结果对应起来, 可以推算出在不同喷涂距离下碳化硼涂层中其他 B-C 化合物的化学组成. 计算结果见表 4. 由表 4 可知, 碳化硼涂层中其它 B-C 化合物中 B/C 比随喷涂距离的增加而增大, 这和 B_4C 粉末的颗粒的熔化、冷却和凝固密切相关, 其机理有待进一步研究.

表 4 不同喷涂距离的碳化硼涂层的相组成

Table 4 XPS results of B₄C coatings at different spraying distance

	Atomic percentage of different phase		
	B ₄ C	Other B-C compound	B ₂ O ₃
1# coating	82	18	-
2# coating	70	24	6
3# coating	73	15	12

表 5 碳化硼涂层中其它硼-碳化物的 B/C 比

Table 5 B/C ratio of B-C compound in the coatings with different spraying distance

Sample No.	Spraying distance/mm	B/C ratio of other B-C compound
1#	80	4.68
2#	100	7.08
3#	120	7.93

综上所述, 不同喷涂距离所得碳化硼涂层之间的主要差别有以下两点: 第一: 喷涂过程中氧化程度不同, 1# 涂层氧化最弱, 几乎不含 B₂O₃, 2# 涂层和 3# 涂层均有不同程度的氧化, B₂O₃ 相的含量分别为 5% 和 12%; 第二: 各个涂层的其他 B-C 化合物的 B/C 比不同, 这势必导致涂层中硼-碳二十面体中的组成发生变化.

3.2 涂层的表面电性能

图 2 为碳化硼涂层的表面电导率随温度的变化规律. 由图 2 可知, 1#、2# 和 3# 涂层的室温电导率分别为 0.33、1.3×10⁻² 和 4.5×10⁻³ Scm⁻¹. 随着喷涂距离的增加, 涂层的表面电导率显著减小. 但随着温度的升高, 涂层的表面电导率均增加, 表现出明显的半导体材料特性. 三个涂层的电导率增加的程度明显不同, 2# 涂层电导率随温度的升高增加的速率最快; 1# 涂层次之; 3# 涂层更次之.

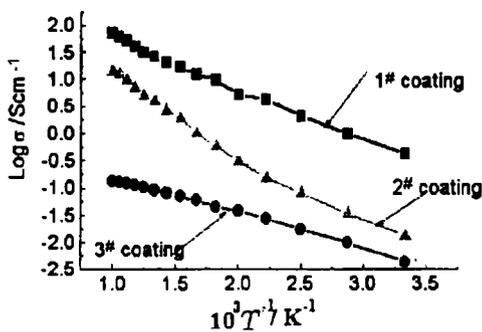


图 2 涂层表面电导率随温度变化关系
Fig. 2 dc conductivity of boron carbide coatings plotted in a Scm log scale vs reciprocal temperature

对以上现象可以从涂层的相组成和气孔率两个方面进行解释. 一般认为碳化硼的导电服从小极化子跃迁理论. 传导主要是通过带正电的小极化子 (B₁₁C)⁺ 在不等能的二十面体间跃迁而进行. 经计算验证发现: 1# 涂层的电导率随温度变化曲线同如下方程较符合 [6];

$$\sigma T = K \exp(-E_h/k_b T) \quad (1)$$

其中 E_h 为导电活化能, 是个同碳化硼中二十面体结构有关的参数; T 的温度, K 为常数; k_b 为玻尔兹曼常数.

2#、3# 涂层的电导率随温度变化曲线同方程 (1) 有较大偏差. 这是由于 1# 涂层中只含有 B_4C 和 $B_{4.68}C$, 不存在 B_2O_3 相, 因此同方程 (1) 较好吻合. 而当涂层中还含有 B_2O_3 等绝缘相时, 电流流到绝缘相附近需要绕过它, 使涂层的电导率降低; 当涂层中 B_2O_3 绝缘相含量达到一定程度时会导致涂层中电流的不连续, 从而显著降低涂层的电导率. 另外, 涂层中的气孔也是导致涂层电导率下降的重要原因. 这可以用 Bray 提出的模型加以说明解释 [7]:

$$\sigma = \sigma_0(1 - f)^{3/2} \quad (3)$$

其中 σ_0 为材料的体电导率 (即气孔率为零时的电导率), f 为材料的气孔率, 由图 1 可知, 2#、3# 涂层的气孔率远远大于 1# 涂层的气孔率, 因此这也是导致它们电导率低的一个原因.

绝缘相 B_2O_3 的电导率几乎不随温度发生改变, 因此当涂层温度改变时, 导致电导率变化的主要因素是 B_4C 和其它 B-C 化合物的电导率变化. 根据公式 (1) 可知, 电导率变化的快慢主要由 E_h 即导电活化能来决定. 导电活化能是材料本身的一种属性, 三种涂层材料的主要区别在于其它 B-C 化合物中 B/C 比的不同, 正是由于这种不同使得涂层的电导率随温度变化的快慢程度不同. 2# 涂层的电导率受温度的影响最明显, 表明在本试验中它所包含其它 B-C 化合物的导电活化能最大.

4 结论

喷涂距离会明显影响涂层的显微结构和相组成. 在较短喷涂距离 (80mm) 下制得的碳化硼涂层较致密、气孔率较低, 且分布较均匀; 对应较长喷涂距离 (100mm 和 120mm) 下的碳化硼涂层疏松, 气孔率较大. 80mm 喷涂距离的涂层由 B_4C 、其它 B-C 化合物组成; 100mm 和 120mm 喷涂距离的涂层除含有 B_4C 、其它 B-C 化合物相外, 还有一定的 B_2O_3 相.

等离子喷涂碳化硼涂层均表现出明显的半导体涂层特性, 即随着温度的升高, 电导率也增大.

涂层相组成显著影响涂层的电导率. B_2O_3 相含量和气孔率越大, 碳化硼涂层的电导率越低. 碳化硼涂层中其它 B-C 化合物的 B/C 比会影响涂层电导率随温度变化的快慢. 不同 B/C 比的其它 B-C 化合物的电导率受温度的影响程度不同. 本试验中 2# 涂层中其它 B-C 化合物电导率受温度的影响最显著.

参 考 文 献

- 1 Samsonov G V, Vinitskii I M. Handbook of Refractory Compounds., IFI / Plenum. NY, 1980. 414-415
- 2 Milkins M L. In Boron and Refractory Borides, Edited by B.L.Matkovich. Springer-Verlag, NY, 1977. 633-634
- 3 Reinmuth K, Lipp A, Knoch H, et al. *J. Nucl. Mater.*, 1984, **175**: 124-129
- 4 Kanno Y. *Yogyo Kyokaishi*. 1986, **94** (4): 449-451
- 5 Bouchacourt M, Thevenot F. *J. Matér. Sci.*, 1986, **20**: 1237-1247
- 6 Wood C, Emin D. *Phys Rev, B*, 1984, **29**: 4582-4586

7 Bray B, et al., *J. Less-common Metals* 1979, **67**: 327-343

Influence of Spraying Distance on Phase Composition and Electronic Property of Plasma Boron Carbide Coating

ZENG Yi ZHANG Ye-Fang HUANG Jing-Qi DING Chuan-Xian

(*Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China*)

Abstract

Boron carbide coatings were deposited under atmospheric pressure by plasma spray at different spraying distance. Their microstructure and phase composition were studied through EPMA, EDS and XPS. Their dc conductivity was measured by standard four-probe. The results show that the suitable spraying distance causes dense B₄C coating; the longer the spraying distance, the serious oxidation of B₄C powder is, the spraying distance may severely affect the phase composition. The plasma spray boron carbide coatings possess semiconductor properties. The conductivity increases with temperature. The phase composition and B/C ratio determined by the spraying distance, can affect the conductivity of boron carbide coating.

Key words boron carbide coatings, microstructure, phase composition, conductivity