

文章编号: 1000-324X(2005)06-1509-06

# 真空等离子喷涂碳化硼涂层制备与抗激光辐照性能研究

郑学斌, 季 珩, 黄静琪, 曾 毅, 丁传贤

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘 要:** 采用真空等离子喷涂技术, 在不锈钢基体上制备碳化硼 ( $B_4C$ ) 涂层, 并对涂层的组成、结构、沉积效率、结合强度以及抗激光辐照性能进行了表征。结果显示, 真空等离子喷涂  $B_4C$  涂层中没有出现明显的  $B_2O_3$  相, 表明真空等离子喷涂可有效避免  $B_4C$  氧化现象。采用较细的粉末制备的  $B_4C$  涂层较为致密。较高的喷涂功率和较大的氢气流量, 有助于改善粉末的熔化程度, 从而提高涂层的沉积效率和结合强度。在适宜的工艺参数下, 涂层的沉积效率与结合强度可分别达 72% 与 49MPa。激光辐照试验表明, 在不锈钢表面沉积  $B_4C$  涂层, 可以明显改善其抗激光辐照性能。

**关 键 词:** 碳化硼涂层; 真空等离子喷涂; 激光辐照

**中图分类号:** TG 174 **文献标识码:** A

## 1 引言

$B_4C$  是一种共价键极强的非氧化物陶瓷, 具有高熔点、低密度、高硬度、高弹性模量等特性, 可用作耐磨材料和抗核辐照材料<sup>[1,2]</sup>。在不锈钢、低合金钢等基材表面沉积  $B_4C$  涂层, 可以将金属基材良好的机械性能和可加工性能与涂层良好的耐磨和抗核辐照性能结合在一起。制备  $B_4C$  涂层主要的方法有: 化学气相沉积 (CVD)、反应烧结和等离子喷涂等<sup>[3]</sup>。其中等离子喷涂由于具有射流温度高、涂层厚度可控、结合强度高以及操作方便等特点, 被认为是制备  $B_4C$  涂层的有效方法<sup>[4]</sup>。但是,  $B_4C$  在喷涂过程中存在高温氧化和气化等问题, 大气等离子喷涂不能制备出性能良好的  $B_4C$  涂层。有人发展了一种特种保护技术<sup>[5]</sup>, 在惰性气体保护下进行等离子喷涂, 虽然获得了  $B_4C$  涂层, 但是涂层中仍然存在部分氧化产物。

真空等离子喷涂具有喷涂室气氛可控、射流速度快等特点。所制备的涂层含氧量低、成分与粉末较为接近。本文采用真空等离子喷涂技术在不锈钢表面沉积  $B_4C$  涂层, 并对涂层的组成、结构、沉积效率、结合强度以及抗激光辐照性能进行了表征。

## 2 实验方法

应用真空 (VPS) 等离子喷涂设备 (Sulzer Metco AG), 在不锈钢基体上沉积  $B_4C$  涂层。为了进行比较, 同时采用大气 (APS) 等离子喷涂方法制备了  $B_4C$  涂层。在 VPS 与 APS 喷涂中, 均以氩气和氢气作为等离子喷涂气体。在 VPS 喷涂时, 真空室中采用氩气作为保护气体, 喷涂参数见表 1。

收稿日期: 2004-11-10, 收到修改稿日期: 2004-12-10

基金项目: 国家高技术研究发展 (863) 计划 (2003AA305950)

作者简介: 郑学斌 (1971-), 男, 博士, 副研究员。E-mail: xbzhen@mail.sic.ac.cn

表 1 等离子喷涂参数  
Table 1 Plasma spray parameters

	VPS	APS
Average powder size/ $\mu\text{m}$	5, 12, 20*	12
Plasma gas Ar/ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	32~38**	32
Plasma gas $\text{H}_2$ / $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	10~16**	16
Current/A	500, 600, 700***	700
Spray distance/mm	200	100
Chamber pressure/ $10^2\text{Pa}$	900	—
Powder carrier gas Ar/ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	4	4
Gun	F4-VB	F4-MB

\* Maintaining current of 700 A, Ar flow rate of  $32\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2$  flow rate  $16\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$

\*\* Maintaining powder size of  $12\mu\text{m}$ , current of 700A

\*\*\* Maintaining powder size of  $12\mu\text{m}$ , Ar flow rate of  $32\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2$  flow rate  $16\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$

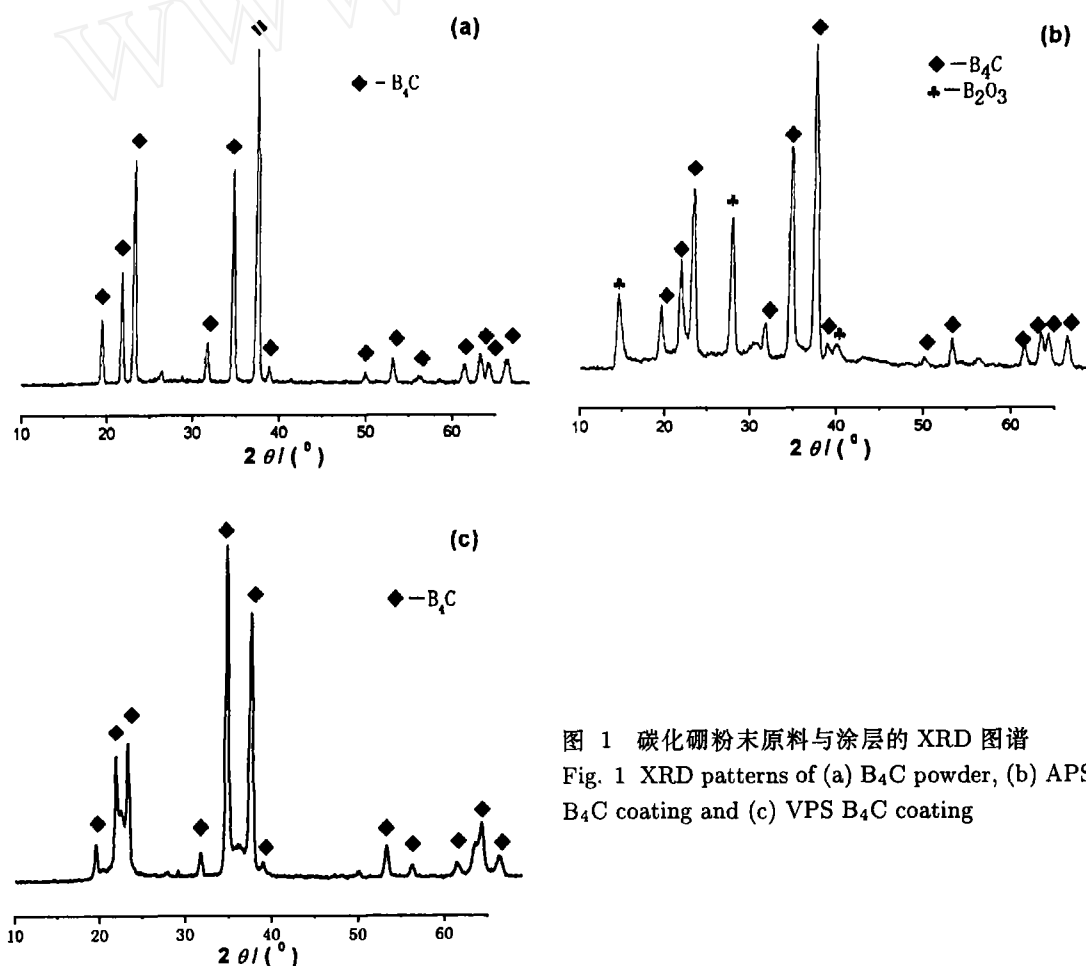


图 1 碳化硼粉末原料与涂层的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of (a)  $\text{B}_4\text{C}$  powder, (b) APS  $\text{B}_4\text{C}$  coating and (c) VPS  $\text{B}_4\text{C}$  coating

采用称重法测定涂层的沉积效率. 粉末的送粉量为  $M_0$ , 喷涂时间为  $t$ , 基体上涂层重量为  $M$ , 则沉积效率  $\eta$  为:  $\eta = M/(M_0 - t)$ .

采用光纤耦合二极管激光器 (LYFC-3) 进行基体与涂层的抗激光辐照试验. 激光波长为 978nm, 功率密度为  $120\text{mW}/\text{m}^2$ , 连续辐照时间分别为 1、2、3min.

以扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层的截面形貌以及激光辐照后不锈钢基体与  $\text{B}_4\text{C}$  涂层的表面形貌. 采用分析天平测量辐照后材料的质量损失. 采用 X 射线衍射仪 (XRD) 检测涂层的相组成. 涂层与基体的结合强度以 ASTM C-633 方法测定.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 相组成

$\text{B}_4\text{C}$  原始粉末与涂层的 XRD 图谱示于图 1. 同原始粉末的 XRD 图谱 (图 1(a)) 相比, 大气等离子喷涂  $\text{B}_4\text{C}$  涂层中出现了明显的  $\text{B}_2\text{O}_3$  峰 (图 1(b)). 这表明粉末在喷涂过程中同空气中的氧气发生了反应. 在大气等离子喷涂中氧化生成的  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 可导致涂层结构疏松, 强度降低. 图 1(c) 显示, 真空等离子喷涂  $\text{B}_4\text{C}$  涂层中没有出现  $\text{B}_2\text{O}_3$  相, 表明在真空等离子喷涂中,  $\text{B}_4\text{C}$  氧化现象可有效避免. 采用真空等离子喷涂技术进行喷涂时, 真空室内为一定压力的惰性气体 Ar 气. 据报道,  $\text{B}_4\text{C}$  粉末在大气气氛和 Ar 气气氛下热物理和化学性能具有明显的差异 [6]. 热重分析结果表明,  $\text{B}_4\text{C}$  在大气气氛下  $550^\circ\text{C}$  开始氧化增重, 而在 Ar 气气氛下, 直到  $1400^\circ\text{C}$  无明显增重. 氩气气氛能很好地防止  $\text{B}_4\text{C}$  粉末在高温下的氧化.

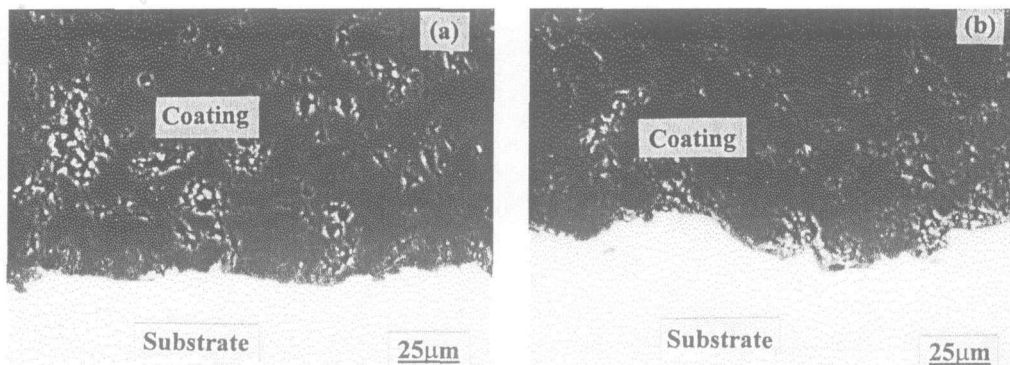


图 2 粒径为 (a)  $20\mu\text{m}$  及 (b)  $12\mu\text{m}$  的粉末所制备的 VPS  $\text{B}_4\text{C}$  涂层截面形貌

Fig. 2 Cross sections of VPS  $\text{B}_4\text{C}$  coatings deposited with powders of (a)  $20\mu\text{m}$  and (b)  $12\mu\text{m}$

#### 3.2 喷涂工艺参数的影响

采用平均粒径分别为 20 与  $12\mu\text{m}$  的原始粉末所制备的 VPS  $\text{B}_4\text{C}$  涂层截面金相照片, 示于图 2. 从图中可见, 涂层与基材之间结合良好. 同时可以看出, 采用粉末粒径为  $12\mu\text{m}$  的粉末制备的涂层较为致密.  $\text{B}_4\text{C}$  熔点较高, 达  $2450^\circ\text{C}$ . 粒径太大, 不利于粉末在喷涂过程中的熔化. 较小粒径的粉末在等离子火焰中熔融状态较好, 从而获得比较致密的涂层. 但是, 太细的粉末 ( $5\mu\text{m}$ ) 容易造成送粉管堵塞, 不适合喷涂.

不同喷涂功率下 VPS  $\text{B}_4\text{C}$  涂层的沉积效率见图 3. 从图中可以看出, 涂层的沉积效率均超过 50%. 随着喷涂功率的增大, 沉积效率也随之提高, 在功率  $45\text{kW}$  下的沉积效率达 72%. 沉积效率是描述等离子喷涂过程中, 喷涂颗粒在等离子火焰中熔化情况的重要指标. 一般而言, 沉积效率越高, 表明粉末的熔融状态越好, 从而可以改善涂层的结构与性能. 较高的

喷涂功率有助于改善  $B_4C$  粉末的熔融状态, 有利于其在基材上的沉积. 图 4 为不同喷涂功率下涂层的结合强度. 从图中可见, 较高功率下制备的涂层具有较高的结合强度.

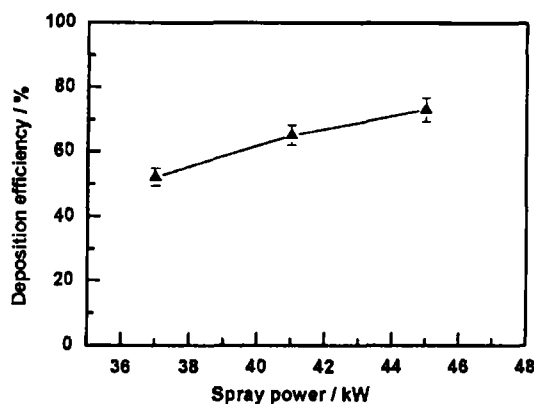


图 3 不同喷涂功率下的 VPS  $B_4C$  涂层沉积效率  
Fig. 3 Deposition efficiencies of VPS  $B_4C$  coatings under different spray powers

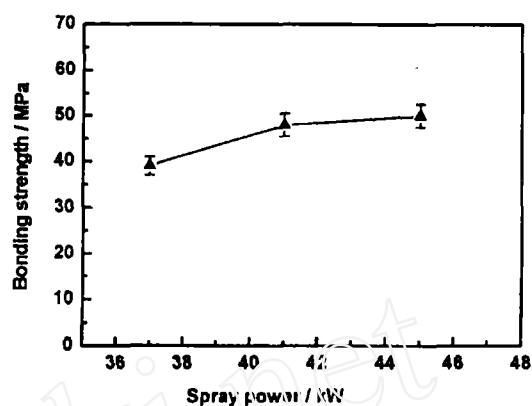


图 4 不同喷涂功率下的 VPS  $B_4C$  涂层结合强度  
Fig. 4 Bonding strengths of VPS  $B_4C$  coatings under different spray powers

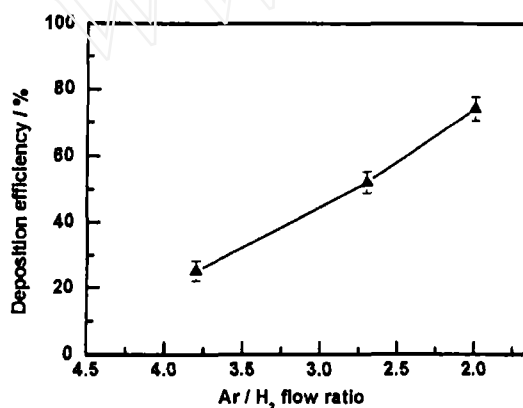


图 5 不同  $Ar/H_2$  流量比下的 VPS  $B_4C$  涂层沉积效率  
Fig. 5 Deposition efficiencies of VPS  $B_4C$  coatings under different  $Ar/H_2$  flow ratios

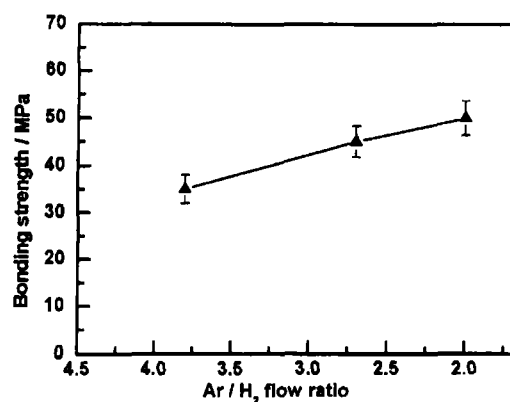


图 6 不同  $Ar/H_2$  流量比下的 VPS  $B_4C$  涂层结合强度  
Fig. 6 Bonding strengths of VPS  $B_4C$  coatings under different  $Ar/H_2$  flow ratios

保持总气体流量 (48L/min) 不变, 不同氩气 / 氢气流量比下的  $B_4C$  涂层沉积效率见图 5. 从图中可以看出, 氩气 / 氢气流量比降低, 即氩气流量适当减少, 氢气流量增大, 可以明显提高涂层的沉积效率. 这主要是因为氢气热导率 ( $4W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ) 高于氩气 ( $0.6W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ), 有助于射流中  $B_4C$  粉末的熔化. 图 6 所示的结合强度数值显示, 在氩气 / 氢气流量比较低, 即氢气流量较高时, 涂层的结合强度亦较高.

### 3.3 抗激光辐照性能

不锈钢基体与 VPS  $B_4C$  涂层经激光辐照 3min 后的表面形貌照片示于图 7 和 8. 从图 7(a) 可以看出, 经激光辐照后不锈钢表面形成凹坑, 凹坑边缘产生明显凸起, 表明不锈钢在

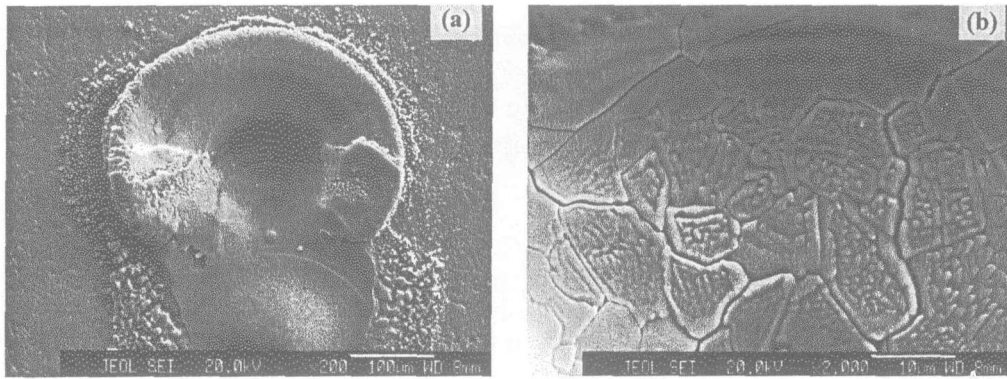
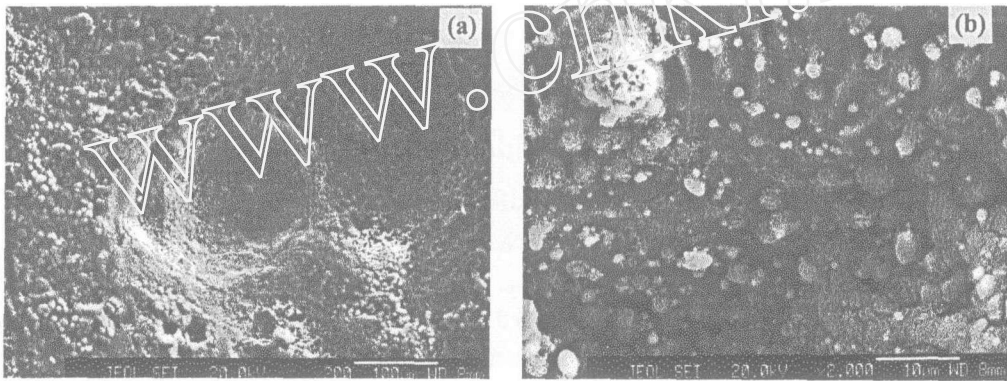


图 7 经激光辐照 3min 后的不锈钢基体表面形貌

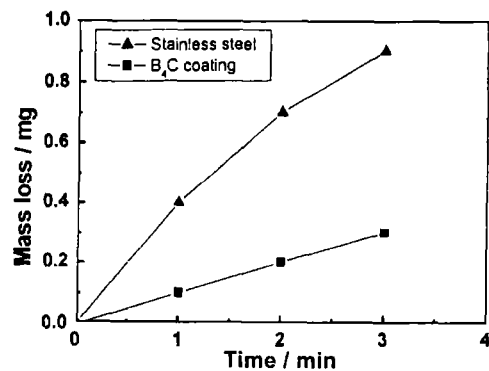
Fig. 7 Surface morphology of stainless steel substrate after laser irradiation for 3min

图 8 经激光辐照 3min 后的 VPS  $B_4C$  涂层表面形貌Fig. 8 Surface morphology of VPS  $B_4C$  coating after laser irradiation for 3min

激光作用下因烧蚀熔融产生变形。从高倍(图 7(b)) 照片可见, 凹坑中出现较多裂纹, 而且可以观察到不锈钢熔融后重结晶现象。图 8 所示的  $B_4C$  涂层形貌可见, 涂层表面也出现凹坑, 但是没有出现明显的裂纹和重结晶现象。辐照后不锈钢基体与  $B_4C$  涂层的质量损失, 见图 9。图 9 表明, 在不锈钢基体上沉积  $B_4C$  涂层后, 激光辐照的质量损失明显降低, 显示出  $B_4C$  涂层良好的抗激光辐照性能。

#### 4 结论

采用真空等离子喷涂方法, 避免了在大气喷涂中的氧化现象, 可以制备不含  $B_2O_3$  的  $B_4C$  涂层。采用较细粉末可以制备比较

图 9 经激光辐照后不锈钢基体和 VPS  $B_4C$  涂层的质量损失Fig. 9 Mass losses of stainless steel substrate and VPS  $B_4C$  coating after laser irradiation

致密的 VPS  $B_4C$  涂层. 在喷涂过程中采用较高的功率和较大的氢气流量可以改善  $B_4C$  在喷涂过程中的熔化状态, 有助于涂层沉积效率的提高, 所制备的涂层具有较高的结合强度. 在合宜的工艺参数下, 涂层的沉积效率与结合强度可分别达 72% 和 49MPa. 在不锈钢基体上沉积 VPS  $B_4C$  涂层后, 其抗激光辐照性能明显改善.

### 参考文献

- [1] Harris S J, Krauss G, Siniawski M T, *et al.* *Wear*, 2002, **249**: 1004–1013.
- [2] Pospieszczyk A, Schweer B, Philipps V, *et al.* *J. Nuclear Materials*, 2003, **313–316**: 223–229.
- [3] Buzhinskij O I, Scemenets Y M. *Fusion Engineering and Design*, 1999, **45**: 343–360.
- [4] Bianchi L, Brelivet P, Freslon A. Plasma Sprayed Boron Carbide Coatings as First Wall Materials for Laser Fusion Target Chamber. In: Coddet C, ed. *Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Thermal Spray Conference*. Nice, France: Materials Park, 1998. 945–950.
- [5] 曾毅, 张叶方, 丁传贤 (ZENG Yi, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1999, **27**(5): 545–550.
- [6] 曾毅. 等离子喷涂碳化硼涂层研究. 中国科学院上海硅酸盐研究所博士论文, 1999. 24.

## Preparation and Laser Ablation Test of Vacuum Plasma Sprayed Boron Carbide Coatings

ZHENG Xue-Bin, JI Heng, HUANG Jing-Qi, ZENG Yi, DING Chuan-Xian

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

**Abstract:** Boron carbide coatings were deposited onto stainless steel *via* vacuum plasma spraying (VPS), and then their phase composition, microstructure, deposition efficiency, bonding strength and laser irradiation resistance were examined. Results obtained show that there is no distinct  $B_2O_3$  in the VPS  $B_4C$  coating, indicating that the oxidation of  $B_4C$  can be avoided during VPS process. The denser  $B_4C$  coating can be obtained by using the finer original powder. Deposition efficiencies and bonding strengths of coatings are higher in the cases of higher spray power and higher  $H_2$  flow due to the better melting condition of powders during spray process. Under appropriate spray parameters, the deposition efficiency and bonding strength of VPS  $B_4C$  coating can be high to 72% and 49MPa respectively. Laser ablation test shows that the laser irradiation resistance is improved significantly for stainless steel after being deposited by  $B_4C$  coating.

**Key words** Boron carbide coating; vacuum plasma spray; laser ablation