

162-166

162

# 聚变装置第一壁真空等离子喷涂 B<sub>4</sub>C 涂层研究

陈俊凌, 梁荣庆, 隋毅峰, 何也熙  
(中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031)  
(收稿日期 1999-04-26)

TL(2)

## STUDY ON B<sub>4</sub>C COATINGS BY VACUUM PLASMA SPRAY ON THE FIRST WALL OF FUSION DEVICES

Chen Junling, Liang Rongqing, Sui Yifeng, He Yexi

(Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

**Abstract:** B<sub>4</sub>C coating can provide low Z and stable refractory surface. B<sub>4</sub>C coating with the thickness of 200-300 μm was processed by vacuum plasma spray (VPS) on the substrates of stainless steel and copper alloy, which is an economical and more efficient technology. By optimizing the spraying parameters of B<sub>4</sub>C deposit, a satisfactorily thermal shock resistance was obtained under the controlled temperature and atmosphere, which is suitable for plasma erosion protective purposes in nuclear fusion device.

**Key words:** vacuum plasma spray, B<sub>4</sub>C coating, first wall

**摘要:** B<sub>4</sub>C 涂层提供了低 Z (原子序数) 和稳定的耐熔表面。在不锈钢和铜合金基片上直接采用真空等离子喷涂法实现 200 μm ~ 300 μm 厚的 B<sub>4</sub>C 涂层, 是一种经济、快速且有效的第一壁制造工艺。通过对影响 B<sub>4</sub>C 涂层质量的诸多工艺参数进行优化, 在温度和气氛可控的条件下实现抗热冲击性能良好的 B<sub>4</sub>C 涂层。该涂层适于作为核聚变装置第一壁耐等离子冲刷的保护涂层。

**关键词:** 真空等离子喷涂 B<sub>4</sub>C 涂层 第一壁 碳化硼 涂层  
中图分类号: TB79 TB61\*2 O646.9 文献标识码: A 文章编号: 1006-7086(1999)

03-0162-05

第一壁原位硼化已成为磁约束核聚变装置常用的壁锻炼方法。但硼化膜较薄 (一般只有几十纳米), 在大聚变装置高通量部件上, 硼化薄膜将在若干次甚至一次放电中被腐蚀掉, 只有在高通量部件上采用第一壁原位硼化与 B<sub>4</sub>C 永久厚膜涂层技术相结合, 才能保证在稳定的长平顶阶段对大部分杂质及再循环的控制。

HT-7U 全超导托卡马克核聚变装置是正在中科院等离子体物理所设计建造的“九五”国家重大科学工程项目。为保证 HT-7U 装置长脉冲稳态运行物理目标的实现, 需在 HT-7U 装置第一壁实现 200 μm ~ 300 μm 厚的 B<sub>4</sub>C 保护涂层, 其工艺为 HT-7U 装置第一壁制造过程中的关键工艺之一。

实现几百微米厚、有良好抗热冲击性能的优质 B<sub>4</sub>C 涂层, 且沉积速率在每小时 100 μm 以上, 这在国内尚属难题。等离子喷涂是实现厚膜涂层的一种有效方法, 但等离子喷涂碳化物的

易氧化问题,是喷涂过程中的一个棘手问题。只有在真空环境下做到气氛可控才能解决这个问题<sup>[1]</sup>。此外,为提高涂层的附着力,还必须对基片进行冷却,做到基片温度可控。

### 1 真空等离子喷涂的工艺特点

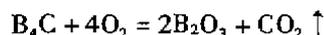
图1为根据需要设计的真空室系统示意图。为保持喷涂时的一定真空度,其抽气机组需经过设计计算后选择,为除去抽除气体里的灰尘污染,真空机组需在抽气接口前安装过滤器。

由于真空室内减压惰性气氛的作用,致使真空等离子喷涂的焰流长度大大增加。常压下等离子喷涂焰流的长度为4 cm~5 cm,而真空等离子喷涂的焰流长度可达40 cm~50 cm<sup>[2]</sup>。真空等离子喷涂与大气环境下的等离子喷涂相比具有以下优点:

- 1) 由于在减压惰性气氛下进行喷涂,氧化和氮化等化学反应可得到控制。
- 2) 等离子焰流的增长,一方面,使同时喷涂的面积增加,提高了喷涂效率;另一方面,喷涂距离的微小变化不会明显影响喷涂质量。
- 3) 由于真空室内负压的作用,显著地扩大等离子焰流的高温区域使等离子焰的引入速度明显增大,因此,涂层的气孔率减小,可得到更加致密和结合力强的涂层。

### 2 B<sub>4</sub>C涂层的优化

B<sub>4</sub>C材料在含氧气氛中600℃以上将发生氧化<sup>[3]</sup>,生成玻璃态B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



在通常的空气等离子喷涂时,由于高速等离子焰流与周围气氛的内摩擦作用将对焰流周围的气氛有抽动作用,这将导致处于熔融状态的B<sub>4</sub>C颗粒与周围气氛中的氧气和氮气发生反应,发生氧化和形成氮化物,特别是玻璃态的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对涂层质量的影响较为严重。为获得优质的B<sub>4</sub>C涂层,等离子喷涂需在含氧量极低的化学惰性气氛中进行,喷涂前需将真空室预抽到一定真空度,然后充入氩气,以确保残余氧的浓度低于 $4.0 \times 10^{-3}$ (以体积计)<sup>[4]</sup>。

空气等离子喷涂时,常采用压缩空气冷却基片,不让基片温度上升过高,以防基片冷却到室温时产生的内应力过大。在真空等离子喷涂时,采用液态氩以雾状直接喷向被喷涂表面来加以冷却,在整个喷涂过程中,基片处于近似恒定的温度以获得重复性好的涂层。通过这方面的参数优化可获得更为均匀的涂层且可进一步降低涂层的内应力。温度的可控使基片在冷却到室温时,由于基片与涂层间热膨胀系数的差异而引起的界面应力得到进一步降低,提高了涂层的附着力。

#### 2.1 基片表面的预处理

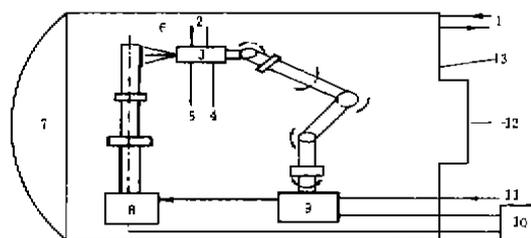


图1 真空室系统示意图

- 1-喷射冷却系统;2-电源水冷;3-喷枪系统;4-燃气;5-送粉;6-工件;7-真空室门;8-旋转工作台;9-机械手;10-电源总控系统;11-氩冷却系统;12-真空抽气系统;13-真空室

为提高涂层与基片间的附着力,基片的预处理是必须的。主要是增大基片表面的粗糙度,以增大涂层与基片的真实接触面积。基片清洗后,严格按以下条件进行喷砂处理:

金刚砂颗粒尺寸: 300  $\mu\text{m}$ ; 压缩空气压力:  $4 \times 10^5 \text{ Pa}$ ; 喷距: 120 mm; 喷角:  $90^\circ$ 。

喷砂处理后,还需对基片进行超声清洗,以除去喷砂过程中嵌入基片表面的金刚砂颗粒。

清洗后,还需要对基片表面的粗糙度进行测量,以确保整个被喷涂表面有均匀的粗糙度和较好的重复性。

## 2.2 $\text{B}_4\text{C}$ 粉体

$\text{B}_4\text{C}$  粉体的状态和颗粒尺寸等对等离子喷涂工艺有较大的影响。我们采用 STARK 生产的 type F 320  $\text{B}_4\text{C}$  粉体,经分析其颗粒尺寸分布为: 22  $\mu\text{m}$  ~ 45  $\mu\text{m}$ , 颗粒形状不规则。

表 1 真空等离子喷涂  $\text{B}_4\text{C}$  涂层的主要工艺参数

参数	参数值
工作气体	Ar(30 L/min) + H <sub>2</sub> (12 L/min)
等离子体功率	50 kW
等离子弧强	650 A
送粉气	Ar
送粉量	800 g/h
喷距	120 mm
冷却剂	液 Ar
喷涂气氛	Ar( $< 4 \times 10^{-5} \text{O}_2$ )
控制温度	100 $^\circ\text{C}$

## 2.3 其它喷涂参数

等离子喷涂  $\text{B}_4\text{C}$  涂层的主要工艺参数如表 1 所示。

## 3 $\text{B}_4\text{C}$ 涂层的表征和评价

### 3.1 X 射线分析

原始  $\text{B}_4\text{C}$  粉末和真空等离子喷涂  $\text{B}_4\text{C}$  涂层的 X 射线衍射如图 2 所示,除后者没有很好的结晶外,两者没有显著的区别。

涂层中的非晶相只可能来源于喷涂过程。等离子焰温度高达数千度以上, $\text{B}_4\text{C}$  粉注入到等离子焰后受到部分熔融,熔融程度依赖于等离子焰温度、粉粒大小和在焰中停留时间、工作气体性质等因素。当  $\text{B}_4\text{C}$  粉粒随等离子焰撞击基片时,以高达  $10^8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$  的冷却速率冷却,使  $\text{B}_4\text{C}$  粉粒的熔融外层来不及结晶而直接凝结成非晶态,这是涂层中非晶相的来源。

从图 2 可注意到, $\text{B}_4\text{C}$  粉末与涂层中均有碳峰存在,且涂层中的碳浓度较原始  $\text{B}_4\text{C}$  粉末有所减小。经分析可知喷涂前后  $\text{B}_4\text{C}$  粉末与涂层中均有斜方六面体晶相存在,其晶相与晶格参数如表 2 所示。

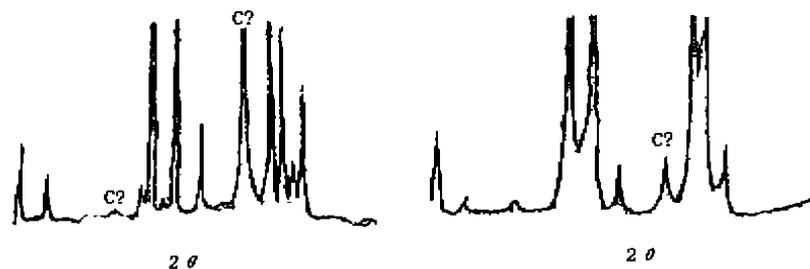


图 2 X 射线衍射图

表2 原始 B<sub>4</sub>C 粉末和真空等离子喷涂 B<sub>4</sub>C 涂层的晶相与晶格常数

名称	晶形	晶格常数/nm	非晶相
原始粉末	斜方六面体晶系	$L=0.5602$ $C=1.2078$	C?
B <sub>4</sub> C 涂层	斜方六面体晶系	$L=0.5604$ $C=1.212$	C?

### 3.2 扫描电镜断面分析

图3为在石墨基片上空气等离子喷涂 B<sub>4</sub>C 涂层样品的扫描电镜断面形貌图。从图中可看出 B<sub>4</sub>C 涂层与基片有比较好的结合,涂层与界面间无间隙,但有明显的分界面。

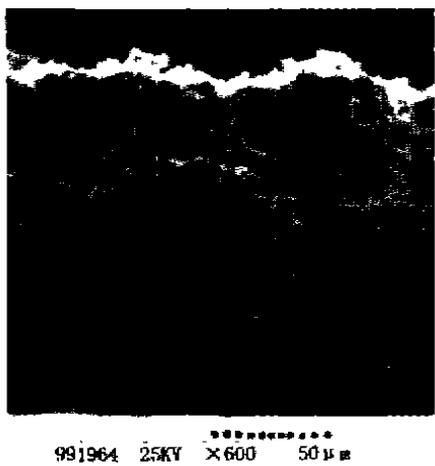


图3 空气等离子喷涂后 SEM 断面形貌图

图4为在不锈钢基片上真空等离子喷涂 B<sub>4</sub>C 涂层样品的扫描电镜断面形貌图。从图中可看出涂层与界面间无明显的分界面,涂层结构均匀, B<sub>4</sub>C 涂层与基片有很好的结合。

### 3.3 涂层特性测试

用阿基米德法测出 B<sub>4</sub>C 涂层的有效孔隙率为 8% ~ 10%。

涂层与基片的附着力是用两根金属棒与面积为 1 cm<sup>2</sup> 的样品的两端分别胶粘,然后通过拉伸实验来测量,断裂发生在 B<sub>4</sub>C 涂层与不锈钢基片之间的界面,其抗拉强度值在 18 MPa ~ 21 MPa 之间。

用激光闪烁法测出 200 μm ~ 300 μm 的 B<sub>4</sub>C 涂层的热导为 3 W/m·K。B<sub>4</sub>C 体材的热导为 26 W/m·K。随着今后的需要, B<sub>4</sub>C 涂层的厚度还需要进一步增加,其热导数值还有待进一步提高。

### 3.4 热冲击实验

用 40 kV、200 mA 的电子枪,产生束斑直径可调的电子束照射到样品表面,通过热通量为 10 MW/m<sup>2</sup>、时间为 0.1 ms ~ 3 ms 模拟等离子体破裂的热冲击实验后,用扫描电镜观察样品表面,发现涂层表面无裂纹和其它损伤现象,证明该涂层具有良好的抗热冲击性能。

## 4 结论

通过对等离子喷涂 B<sub>4</sub>C 涂层的气氛和温度控制及其它工艺参数的优化,在不锈钢及铜合金基片上可直接实现抗热冲击性能良好的 B<sub>4</sub>C 涂层。为满足 HT-7U 装置今后更高性能参数实验的需要,还需要对涂层的热导和热冲击性能作进一步的提高。



图4 真空等离子喷涂 SEM 断面形貌图

## 参 考 文 献

- [1] Mallener W. Plasma-sprayed coatings for plasma-facing components. 1998 IEEE, 884
- [2] 杨烈宇主编. 等离子体表面工程. 北京: 中国科学技术出版社, 1991. 144
- [3] Tore-Supra Team, Towards long pulse, high performance discharges in TORE-SUPRA: experimental knowledge and technological developments for heat exhaust. Fus Tech., July 1996, Vol. 29, No4
- [4] VAN J C. Progress in the development of coatings for plasma facing components in NET-ITER. 17th SOFT Roma, September 14 ~ 18, 1992

**第一作者简介:**陈俊凌,男,1965年10月生于安徽省肥西县。1984年入大学直至1991年3月毕业于哈尔滨工业大学机械工程系,获工学硕士学位,同年工作于中国科学院固体物理所。1997年进入中国科学院等离子体物理所攻读博士学位,现正从事核聚变装置第一壁材料及涂层工艺研究。

(上接第161页)

- [16] Liu A Y, Cohen M L. Prediction of new low compressibility solids. Science, 1989, 245: 841
- [17] Niu C, Lu Y Z, Lieber C M. Experimental realization of the covalent solid carbon nitride, Science, 1993, 261: 334
- [18] Cheng M Y, Lin X, Dravid V P *et al.* Growth and characterization of C-N films, Surf. Coat. Technol., 1992, 54/55: 360
- [19] Yu M K, Cohen M L, Haller E E *et al.* Observation of crystalline C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Phys. Rev., B. 1994, 49: 5034
- [20] Su X W, Song H W, Cui F Z *et al.* Formation of β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> grains by nitrogen-ion-beam-assisted deposition. Surf. Coat. Technol., 1996, 84: 388
- [21] He J L, Chang W L. Preparation and characterization of RF-PECVD deposited films containing β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> microcrystallites. Surf. Coat. Technol., 1998, 99: 184

**第一作者简介:**俞世吉,男,1970年生于浙江金华。1992年毕业于合肥工业大学材料科学与工程系,1995年获得合肥工业大学金属材料及热处理专业硕士学位,并于1998年取得中国科学院等离子体物理研究所等离子体物理专业博士学位。现在大连理工大学材料科学与工程博士后流动站工作。主要从事等离子体制备薄膜材料方面的研究。

## 优秀学子相聚春城

——'99全国中学生真空科技夏令营在昆明举行

由中国真空学会科普教育委员会主办的'99全国中学生真空科技夏令营于1999年7月21日至25日在昆明举行。来自全国各地的优秀中学生、真空专家、教师共58人相聚春城。7月21日上午,隆重的开幕式由夏令营营长、中国真空学会科普教育委员会主任、兰州物理所所长达道安宣布开营,并致开营词,他代表全国真空学会向参加大会的优秀中学生表示热烈欢迎,并祝大家夏令营活动愉快。接着吴怀权高工代表陕西省真空学会及《真空》杂志等单位宣读了贺信,河北省邯郸一中的优秀中学生王瑞同学代表参加夏令营的全体中学生讲了话。最后达道安

营长向营员授营旗,整个开幕式活泼、隆重。开幕式后,由该会四届科普教育委员会副主任陈隆智高工和东北大学徐成海教授为优秀中学生做了“真空科技知识”专题报告。

在五天的夏令营活动中,全体营员还兴致勃勃地参观游览了云南省少数民族民族村、'99昆明“世博会”、石林等风景名胜。7月25日上午,优秀中学生进行了题为《我看“世博会”》的作文竞赛和真空科技知识、物理、数学知识竞赛。会上通过评选产生了竞赛团体第一名(河北省邯郸一中代表队)、第二名(四川省安岳中学生代表队)、马占宇、杨淳、王锋、王丽、石晓嫣、桑毅六名同学获得作文竞赛优秀奖。并颁发了奖品。至此,愉快、欢乐的'99全国中学生夏令营活动在欢快的气氛中闭幕。

(兰州物理所 祁健)