

## 粉末粒径对低压等离子喷涂厚 W 涂层的影响

邝晓军<sup>1,2</sup>, 刘敏<sup>2</sup>, 尹登峰<sup>1</sup>, 邓畅光<sup>2</sup>, 邝子奇<sup>2</sup>, 邓春明<sup>2</sup>

(1. 中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 广州有色金属研究院材料表面工程研究所, 广州 510651)

**摘要:** 采用低压等离子喷涂 (LPPS) 技术, 用 2 种不同粒径的粉末, 在铜基体上制备了厚度为 0.7 mm 以上的 W 涂层。通过扫描电镜 (SEM) 研究了涂层的微观形貌, 并对粉末对 W 涂层的显微结构、结合强度、氧含量及热导率的影响进行了探讨。结果表明: 细小粒径 W 粉所制备的 W 涂层孔隙率较低, 但涂层存在明显的分层; 粗粉所制备的 W 涂层结构均匀, 涂层的内聚力与热导率分别达到了 38 MPa 和 98.06 W/m·k, 远高于细 W 粉涂层的 23 MPa 和 75.36 W/m·k。细 W 粉涂层较低的性能和其严重的分层有关。

**关键词:** 粉末粒度; 低压等离子喷涂; 分层

中图分类号: O484; TG174 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2010)04-0029-06

### Effects of Particle Size on Low Pressure Plasma Spraying Thick W Coating

KUANG Xiao-jun<sup>1,2</sup>, LIU Min<sup>2</sup>, YIN Deng-feng<sup>1</sup>, DENG Chang-guang<sup>2</sup>, KUANG Zi-qi<sup>2</sup>, DENG Chun-ming<sup>2</sup>

(1. School of Material Science and Engineering of Central South University, Changsha 410083; 2. Institute of Surface Engineering of Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651)

**Abstract:** LPPS-W coatings with thickness over 0.7 mm were prepared on copper substrate with two kinds of tungsten powder as feedstocks. Microstructure for W coatings was analyzed by means of SEM, and the effects of particle size on the microstructure, adhesive strength, oxygen content and thermal conductivity for as-sprayed W coatings were discussed. The results indicated that W coating with fine W powder as feedstock exhibited relatively low porosity, while serious delamination was occurred for the as-sprayed W coating. W coating with coarse W powder as feedstock had an even microstructure, and the cohesive strength and thermal conductivity for the as-sprayed W coating was 38 MPa and 98.06 W/m·k respectively, which was far higher than that of the W coating with fine W powder as feedstock (23 MPa and 75.36 W/m·k). The worse coating properties for W coating with fine W powder as feedstock was connected with the serious delamination in W coating.

**Key words:** particle size; low pressure plasma spraying; delamination

## 0 引言

面向等离子体材料 (Plasma Facing Materials, PFMs) 是聚变材料中非常重要的一类, 即在核聚变试验装置中直接面对等离子体的第一壁 (First Wall, FW)、偏滤器 (divertor) 和限制器 (limiter) 的装甲材料。PFMs 的主要作用是有效地控制进入等离子体的杂质、转移辐射到第一壁表面的热量, 以及在非正常停堆时保护其它部件免受等离子体轰击而损坏, 因此要求其具有较好的承受严酷热负荷和等离子体冲击能力<sup>[1-2]</sup>。在所有的金属材料中,

W 具有最高的熔点 (3420 °C), 且 W 很稳定, 比较难被腐蚀, 也具有很高的抗氦滞留性能; 同时 W 也有不错的导热性能以及高温下的高强度<sup>[3-6]</sup>。所以 W 非常适合作为面向等离子材料。但是 W 的比重高, 加工难度大和在脆/塑转变温度下韧性差<sup>[7-8]</sup>。采用 W 块材与其它金属连接制造 PFMs 有非常大的难度。金属铜有优良的导热、导电性能及塑性加工性能, 其常被用做高热环境的热沉材料。W 与铜的复合不但能承受偏滤器的高热环境, 还可把偏滤器表面的热迅速传导出去, 是聚变堆中理想的第一壁材料。

在铜基体上制备 W 涂层是目前制造 PFMs 材料的热点。制备 W 涂层的方法有低压等离子喷涂

收稿日期: 2010-04-07; 修回日期: 2010-05-06

作者简介: 邝晓军(1983—), 男(汉), 湖南郴州人, 硕士生。

(LPPS, low pressure plasma spray)技术、大气等离子喷涂(APS, air plasma spray)、物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)等。化学气相沉积技术(CVD)制备的W涂层具有良好的抗热冲击性能和热疲劳性能,但该技术工艺复杂,沉积效率低,不易制得厚涂层,成本较高,且在操作过程中存在较大的环境污染<sup>[9]</sup>。和CVD-W相似,物理气相沉积也同样具有低的沉积效率和高的制备成本<sup>[10]</sup>。以上两种方法均不易制得厚涂层。APS制备W涂层氧含量与孔隙率均非常高。低压等离子喷涂(LPPS)是一种低压保护性气氛下进行喷涂的工艺,特别适合于喷涂易氧化的高熔点涂层材料。目前国内外已经就低压等离子喷涂制备W涂层进行了广泛的研究<sup>[4-10]</sup>。然而,在大面积基体上长时间制备厚W涂层方面的研究工作尚不多。

文中以两种粒径的W粉为粉末原料,在铜基体上采用LPPS技术制备了W涂层,对涂层的显微结构和基本性能进行了表征,并探讨了粉末对涂层结构和性能的影响。

## 1 涂层设计

W和铜基体的膨胀系数(20℃)相差非常大,分别为 $4.5 \times 10^{-6}/K$ 和 $15.5 \times 10^{-6}/K$ ,为减小因喷涂而导致涂层与基体界面存在较大的残余应力,采用两层过渡层处理。其中底层为Cu-Ni层,厚度为0.1 mm;中间层为Cu-Ni-W层,厚度为0.1 mm。Cu-Ni和Cu-Ni-W层均是采用相应的金属粉末,按一定比例混合后采用低压等离子喷涂制备而成。面层W涂层的厚度为大于0.6 mm。

## 2 试验方法与表征

### 2.1 试验方法

喷涂所采用的W粉末有粗细两种,粒径分别为细W粉(5~15 $\mu\text{m}$ )和粗W粉(22.5~45 $\mu\text{m}$ )。图1为两种W粉的形貌,由图中可知,粗W粉是以粒径为5~10 $\mu\text{m}$ 的细小颗粒团聚而形成的。

基体选用100 mm×120 mm×10 mm紫铜板,经除油,超声波清洗后采用120号刚玉砂对基体进行粗化处理。

采用广州有色金属研究院自行设计的DYDP21型低压等离子体喷涂系统制备W涂层。采用细和粗W粉所获得涂层粉别标记为f-W和c-W涂层。两种

涂层的喷涂工艺如表1所示。

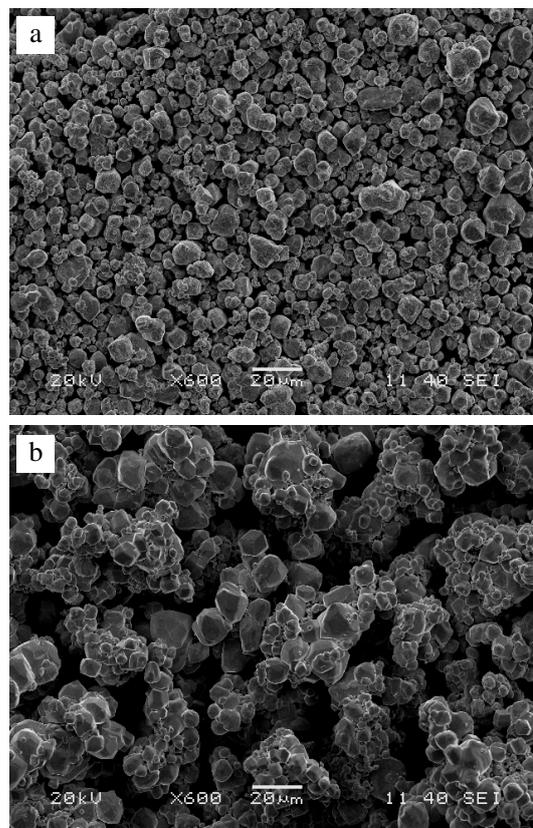


图1 喷涂用粉末SEM形貌 (a) 细W粉 (b) 粗W粉  
Fig.1 SEM images of W feedstocks (a) fine tungsten powder (b) coarse tungsten powder

表1 低压等离子喷涂W涂层的工艺参数  
Table 1 Parameters for LPPS W coatings

涂层	功率 / kW	压力 / Pa	喷距 / mm	氩气流量 / (L/min)	氢气流量 / (L/min)
f-W	40	$2 \times 10^4$	200	60	5
c-W	50	$1.3 \times 10^4$	200	60	5

### 2.2 试验表征

采用日本电子JL-SM5910扫描电镜与对喷涂的试样的显微结构进行分析。采用LeiCa DMIMR自带的图像分析系统测试涂层的孔隙率。采用拉伸法在JDL-50KN型万能电子式拉力机上测试了涂层的结合强度。将试样切成尺寸为 $\phi 25.4$  mm的圆片,用E-7胶将其与对偶件粘结后放入烘箱内100℃下固化3 h。取出后在室温下静置24 h后用拉力机测试涂层的强度。f-W涂层与c-W涂层都各做3个试样,取三者的平均值。内聚力的测量是将两种涂层的W层剥离下来,用测试结合强度的方法来测量。采用

TC600氧氮测定仪粉末和涂层的含氧量。

用德国NETZSCHLFA447激光闪点法测导热系数仪测试了涂层的热导率。取直径为12.7 mm的W涂层为样品。其测试原理为:在室温(23℃)下,由激光源在瞬间发射一束光脉冲,均匀照射在样品下表面,使其表层吸收光能后温度瞬时升高,并作为热端将能量以一维热传导方式向冷端(上表面)传播。使用红外探测器连续测量上表面中心部位的相应温升过程,得到温度(探测器信号)升高对时间的关系曲线。通过计量图中所示的半升温时间 $t_{1/2}$

(温度升到最大值所需时间的一半),由下式可得样品的热扩散系数 $\alpha$ ,  $\alpha = 0.1388 d^2 / t_{1/2}$  ( $d$ 为样品的厚度)。测热导率相关标准为ASTM E1461。

### 3 试验结果及讨论

#### 3.1 粉末粒度对涂层结构的影响

图2是W涂层截面全貌,细W粉涂层厚度超过0.6 mm,粗W粉涂层超过了0.7 mm。从整个涂层的形貌来看,比起细W粉涂层,粗W粉涂层的孔隙率

明显要高,孔径也比细W粉的大。用光学显微镜自带的图像软件测试孔隙率,细W粉涂层与粗W粉涂层分别为2.3%与4.3%。这可能是由于粗粉粒径较大,在等离子焰流中不能获得较好的熔融效果,而团聚的粗粒径粉末则加剧了这种效果。未充分熔融的粉末沉积到基体上时不能完全铺展开,使得后续喷涂粒子撞击到涂层上时与其之间产生间隙,所以有较大的孔洞产生。总体来说,粉末粒径和粉末特征决定了即使粗粉低压等离子喷涂功率达到50 kW,也不能获得比细粉(40 kW)较好的熔融效果。

图3为f-W与c-W涂层在1 000倍扫描镜下的显微结构图。可以发现,f-W涂层呈明显的层状结构,这是低压等离子喷涂涂层的典型结构。涂层中的孔径较小,并且孔隙呈球状;而c-W涂层观察不到明显的层状结构,图2中显示涂层中的孔径较大,但在高倍显微镜下涂层局部无孔隙。说明粉末对涂层结构和涂层中的孔隙特征产生重大影响。涂层中球形孔隙可能与粉末过熔有关。

如图4所示,(a)和(b)分别是f-W和c-W涂层表

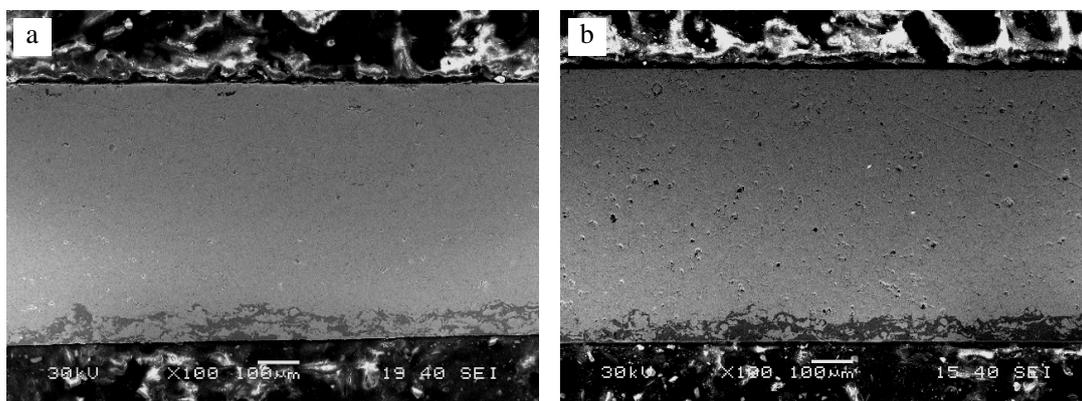


图2 涂层剖面微观形貌 (a) f-W 涂层 (b) c-W 涂层

Fig.2 Cross-sectional images of coating

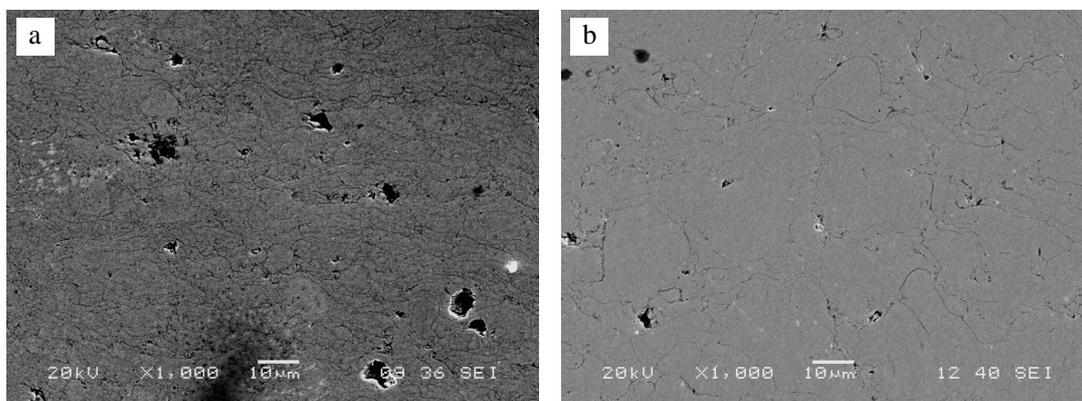


图3 涂层局部显微形貌 (a) f-W 涂层 (b) c-W 涂层

Fig.3 Micro-structural images for W coatings

面磨削后用体视显微镜拍下的宏观照片。从图中可以观察到,磨削后f-W涂层表面涂层不均匀,呈现出明显“分层”,可以观察到明显的层间界面(图3(a)中箭头所示),c-W涂层则没有出现这种分层。一般来说,低压等离子喷涂涂层的特点是层状结构,但是这种层状结构只有在放大倍数较高才能观察到。W的熔点非常高,低压下等离子弧的刚性较强,粒径较小的细W粉较难进入焰流中心,导致在低压下形成粉尘漂浮在空中。随喷涂时间的增加,低压腔体内的细小粉尘浓度增加。当焰流扫过基体表面或前面沉积的涂层时,这些粉尘也被焰流吹到基体或前面沉积的涂层上,从而导致涂层内层间存在严重的分层,并最终形成宏观的分层。而粗W粉的颗粒较大,动能较大,容易进入刚性低压等离子弧中心,形成的粉尘较少,即使在长时间喷涂过程中,也没有出现明显的分层。

图5中(a)与(b)分别是f-W和c-W涂层的断口显微形貌。从图中可以看到,两种涂层均可以看到明

显的显微层状结构,层间厚度均为 $1\sim 2\mu\text{m}$ 左右,层内则为柱状结构。层状结构是低压等离子喷涂的典型涂层显微结构。对于f-W涂层,除了上述的典型结构外,还发现有许多球形的颗粒存在,其大小为 $5\sim 10\mu\text{m}$ ;而c-W涂层中未发现。对球形颗粒进行EDS面扫描(图6),证实其为W颗粒。球形W颗粒的存在也证实了上面关于涂层分层原因的分析。

### 3.2 粉末对W涂层性能的影响

#### 3.2.1 结合强度

表2列出了f-W和c-W涂层在铜合金基体上的结合强度以及W涂层的内聚力结果。f-W涂层的结合强度分别为 $24.0\text{ MPa}$ 与 $28.0\text{ MPa}$ ,两者大小相当,但在断裂位置上两种涂层不同。f-W涂层的断裂面既有在过渡层与铜基体的界面处,也有W涂层内;而c-W涂层的断裂面为过渡层与铜基体的界面。断裂位置的不同说明两种W涂层具有不同的内聚力。f-W涂层的断裂位置说明该涂层的内聚力与涂层的

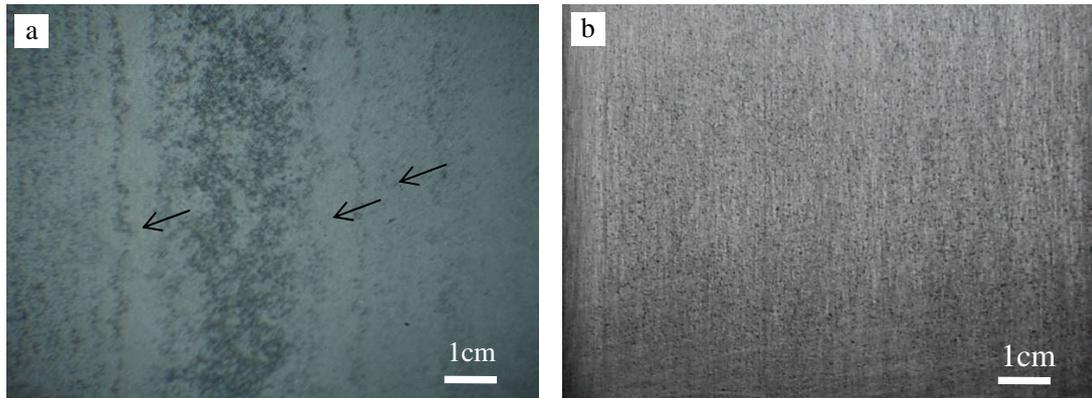


图4 经磨削的W涂层表面照片 (a) f-W涂层 (b) c-W涂层

Fig.4 Photographs of surface for as-ground W coating

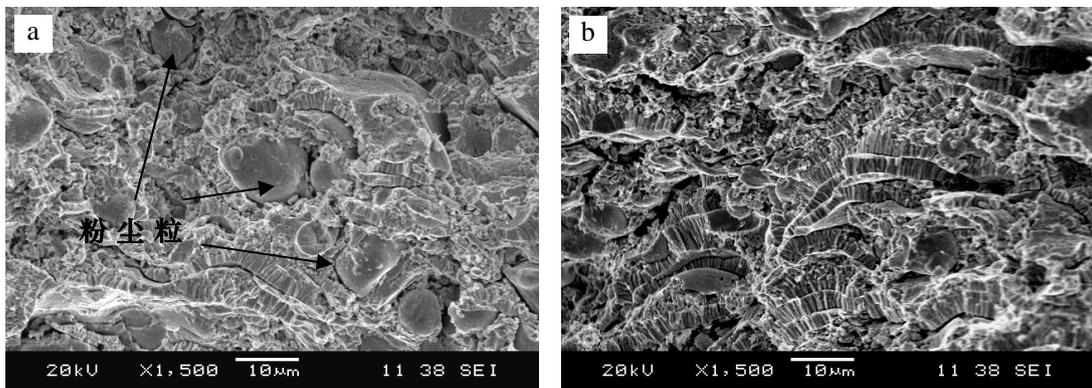


图5 W涂层的断口照片 (a) f-W涂层 (b) c-W涂层

Fig.5 SEM images for fractured W coating

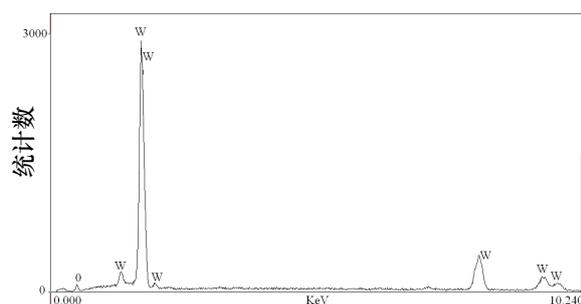


图6 粉尘粒子能谱图

Fig.6 EDS of dust

表2 W涂层在铜基体上的结合强度及其内聚力

Table 2 Adhesive strength for W coating on copper substrate and cohesive strength for W coating

涂层	结合强度(内聚力)/MPa			平均值/MPa
f-W 涂层 结合强度	23.6	23.4	25.0	24.0
f-W 涂层 内聚力	23.4	22.6	23.2	23.0
c-W 涂层 结合强度	29.0	28.2	26.8	28.0
c-W 涂层 内聚力	37.6	38.4	38.0	38.0

结合强度相近;而c-W涂层的内聚力大于涂层的结合强度。两种涂层的内聚力大小不同与前面分析的涂层显微结构不同有关。细W粉在长期喷涂过程中形成的细小粉尘吸附在前面沉积的涂层表面,在后续喷涂过程中这些粉尘夹杂在涂层层间,使这些部位成为薄弱环节,导致c-W涂层的内聚力低。

### 3.3.2 氧含量

氧含量对W涂层的导热性能有重要的影响,需要严格控制涂层中的氧含量。虽然低压等离子喷涂是低压氩气保护性气氛下进行沉积,但是W在高温下和氧具有非常强的亲和力,因此需要严格控制低压腔体中的氧量。经TC600氧含量测试仪测量,粉未经低压等离子喷涂后氧含量均有明显的升高,其质量分数分别从0.09%增加到0.48%(f-W涂层)和0.09%增加到0.50%(c-W涂层),但粉末对涂层的氧含量没有明显影响。

### 3.3.3 热导率

第一壁材料不仅需要涂层能抵御高的热负荷,而且要求涂层具有优良的热导率,以防止W涂层瞬间产生非常高的温度而导致涂层失效,因此涂层的热导率是其应用的一个非常重要的指标。涂层的热

导率与涂层材料的晶体结构、缺陷及气孔的含量、致密度和氧含量等因素有关。材料热导率的计算公式为 $\kappa = \rho_s C_p \alpha$ 。其中 $\rho_s$ 为材料的密度, $C_p$ 为材料的比热, $\alpha$ 为材料的热扩散系数。对于同种材料来说,热扩散系数越高,其热导率也就越高。一般来说,涂层中缺陷越少,致密度越高,氧含量越少,其热扩散系数越高。

表3列出了两种涂层所测量的相关参数及热导率结果。f-W和c-W涂层的热导率分别为75.36和98.06 W/m·k远小于烧结W块材。这是由于与烧结的W块材相比,W涂层孔隙多,且典型的层状组织导致涂层的热导率低。两种W涂层相比,虽然c-W涂层的孔隙率高、且氧含量也略高,但其热导率明显高于f-W涂层,这说明后者的分层对其热导率有重大影响。Riccardi等<sup>[11]</sup>认为喷涂涂层中的层状结构会大大减小涂层的热导率,并且涂层中的层数越多,层间间隔越大,其传热越困难,热导率就越小。

表3 W涂层的热导率

Table 3 Thermal conductivity of W coating

材料	热扩散系数/(mm <sup>2</sup> /s)	密度/(g/cm <sup>3</sup> )	比热/(J/kg·k)	热导率/(W/m·k)
f-W 涂层	30.12	18.92	132.24	75.36
c-W 涂层	39.59	18.48	134.02	98.06
W 块材 <sup>[10]</sup>	66.73	19.25	140.12	180

## 4 结论

(1) 细粉所制备的W涂层孔隙率较低,孔隙呈球形,涂层中存在严重的分层;而粗粉所制备的W涂层孔隙率较高,呈棱角形,并且在涂层中没有明显的分层。

(2) 细粉所制备W涂层分层是由于粒径较小的细W粉较难进入焰流中心,导致在低压条件下形成粉尘而漂浮在空中,这些粉尘吸附在材料表面,在喷涂过程中进入涂层的层间,从而导致涂层内层间存在严重的分层,并最终形成宏观的分层。

(3) 粗粉所制备的W涂层的内聚力与热导率分别达到了38 MPa和98.06 W/m·k,远高于细W粉涂层的23 MPa和75.36 W/m·k。细W粉涂层较低的性能和其严重的分层有关。

## 参考文献:

- [1] Fomoaki Hino. Fusion engineering and design [M].

