

先进冷喷涂技术的应用及展望

宋凯强, 丛大龙, 何庆兵, 张隆平, 吴护林, 李忠盛

(西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要: 首先介绍了冷喷涂技术的原理及特点, 在此基础上, 重点讨论了冷喷涂技术在不同领域的应用。最后, 结合我国冷喷涂技术的发展现状, 提出了冷喷涂技术的发展方向, 并指出发展先进冷喷涂技术符合我国先进技术的发展需求, 有助于提高我国制造业的综合水平。

关键词: 冷喷涂; 强烈塑性变形; 冲蚀; 沉积

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.08.012

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)08-0065-05

Application and Prospect of Advanced Cold Spray Technology

SONG Kai-qiang, CONG Da-long, HE Qing-bing, ZHANG Long-ping, WU Hu-lin, LI Zhong-sheng
(Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: This paper first introduced the principle and characteristics of cold spray technology. On this basis, it focused on the application of cold spray technology in different fields. Finally, combined with the development status of China's cold spray technology, it put forward the development direction of cold spray technology and pointed out that the development of advanced cold spray technology meets the development needs of China's advanced technology and is helpful to improve the comprehensive level of China's manufacturing industry.

KEY WORDS: cold spray; strong plastic deformation; erosion; sedimentary

冷喷涂技术起源于20世纪80年代中后期, 前苏联科学家在进行风洞实验时发现, 当示踪粒子的速度超过某一临界速度时, 示踪粒子对靶材表面的作用由冲蚀变为沉积, 由此提出了冷喷涂概念^[1-3]。随后, 研究人员采用该技术在不同的基材表面成功沉积了多种金属及合金颗粒, 并于20世纪90年代初形成了实用的冷喷涂技术。经过多年发展, 目前发达国家冷喷涂技术已比较成熟, 很多涂层制品已在工业上得到应用。我国于21世纪初从国外引进冷喷涂技术, 虽然起步较晚, 但也取得了丰硕成果^[4-6]。目前, 国内已有多家单位致力于冷喷涂技术的研究与应用开发^[7-10], 并发现该技术在航空、航天、船舶、汽车、机械、电子等领域具有独特优势和巨大发展潜力。

1 冷喷涂的原理

冷喷涂是一种建立在空气动力学上的新型喷涂技术, 是以压缩气体为加速介质, 带动喷涂粉末在固态下高速流动, 并撞击基体。由此产生剧烈塑性变形, 而沉积形成涂层^[11], 其原理如图1所示^[12]。

冷喷涂的沉积特性主要依赖于喷涂粉末的速度和动能^[13]。冷喷涂过程中, 压缩气体通过缩放型拉瓦尔喷管加速, 产生超高速(300~1200 m/s)流动, 成为加速气体。与此同时, 喷涂粉末经送粉气进入加速气流区, 形成超音速气-固两相流, 并最终与基体表面高速碰撞, 产生强烈塑性变形而形成涂层。为了提高冷喷涂的沉积效果, 通常对加速气体进行预热, 预热温度一般小于600℃。

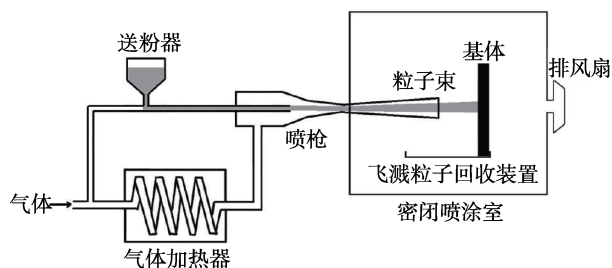


图1 冷喷涂的原理

2 冷喷涂的特点

冷喷涂是一种完全不同于热喷涂的表面技术新工艺。相比于传统的热喷涂技术，冷喷涂具有如下特点^[14-15]。

1) 沉积温度低，对涂层和基体的热影响小。冷喷涂是在低温下通过强烈塑性变形而实现沉积，沉积颗粒不会受到明显的热作用，可以很好地保留原始粉末的组织结构及物化性质，基本不会发生氧化、成分烧损、晶粒长大、成分偏析等问题^[16]。对制备常规热喷涂难以获得的热敏感涂层（如Cu、Ti及其合金等）、相变敏感涂层（如碳基复合材料等）、纳米晶涂层等具有重要意义。冷喷涂对基体的热影响同样很小，最直接的优势是扩大了基材的选择空间，目前可用的基体材料已由传统的金属、合金扩展到陶瓷、塑料等。

2) 选材广泛，可用于制备复合涂层。冷喷涂可沉积的材料种类繁多，从目前研究来看，金属材料有Al、Ni、Ti等，难熔金属有Mo、Ta等，合金材料有Ni-Al、Cu-W、MnCrAlY等，陶瓷材料有Al₂O₃、Cr₃C₂-NiCr、WC-Co等^[17]。冷喷涂对粉末的要求不高，只要粒径能满足要求，一般都可以实施喷涂。因此，通常采用机械混合的方法自由组合，并配制复合粉末，再采用冷喷涂获得成分均匀的多元异质复合涂层。

3) 沉积层孔隙率低，与基体的结合强度高。冷喷涂依靠粉末与基体的高速撞击并产生剧烈塑性变形而形成涂层。在沉积过程中，后续粒子的高速冲击会对先沉积的涂层产生夯实作用。同时涂层没有经历从熔融状态冷却的收缩过程，因此所获得的涂层孔隙率低，致密度可高达98%以上^[11]，可用于制备一些高热导率、高电导率、防腐等涂层。除此之外，喷涂颗粒的夯实作用还增强了涂层与基体间的结合强度，可达到100 MPa以上。

4) 沉积层承受压应力，可用于制备大厚度涂层。与热喷涂不同，冷喷涂是在低温下实现涂层沉积，涂层中的残余应力较低，并且均为压应力，有利于制备厚度较大的涂层^[18]。目前，已有研究者采用冷喷涂获得厚度大于5 mm的Cu、Al、Ti及其合金涂层，因此，冷喷涂正在演变为一种潜在的近净成形技术。

5) 粉末利用率高，安全环保。冷喷涂是在低温下实现沉积，未沉积的粉末在低温环境下不会发生物化性质变化，可通过回收继续使用，实现喷涂粉末的100%利用^[19]。与此同时，冷喷涂操作简便、安全无辐

射、不污染环境，是一种绿色、环保、节能的喷涂技术。

6) 成本投入高。冷喷涂工艺通常采用氦气来提高喷涂质量，特别是在喷涂钢基、镍基或高温合金时必须使用氦气，相比于热喷涂，极大提高了工艺成本。

3 冷喷涂技术的应用

3.1 制备防腐涂层

腐蚀是金属材料应用中亟待解决的问题之一，最典型的案例是海洋环境中的舰船、海洋平台以及港工设施等。它不仅会造成极大的资源浪费，而且还威胁着设备和人身安全^[20-22]。随着冷喷涂技术的发展和运用，铝、锌、镍及其合金等金属涂层的致密度及粘结强度得到进一步提高，为海洋装备钢铁、铝合金、镁合金等材料的高效防腐提供了有力保障^[23]。

西南技术工程研究所长期致力于冷喷涂防腐涂层的开发及应用^[24-25]。针对岛礁、舰载等装备高性能防腐防护涂层需求，开展了高耐蚀涂层冷喷涂技术研究。该技术突破了复合粉体优化设计与沉积特性分析、基于硬质颗粒“夯实效应”的涂层原位致密化等关键技术，实现涂层孔隙率由3%降低至0.5%以下，结合强度大于45 MPa，耐中性盐雾腐蚀大于3000 h，耐酸性盐雾腐蚀大于192 h，通过了2年海洋大气环境试验考核。针对装备不同的材料基体和使用环境，已形成了锌、铝、镍、锌铝、锌镍等多种高耐蚀涂层，可用于钢铁、铝合金、镁合金等构件的腐蚀防护（见图2）。

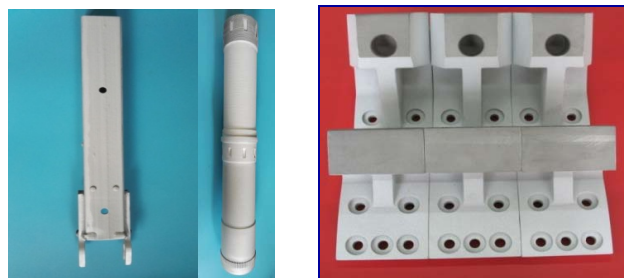


图2 冷喷涂涂层构件

3.2 制备耐高温涂层

常见的耐高温涂层材料有Ni基、Co基合金，MnCrAlY合金，氧化物陶瓷等，目前主要采用热喷涂工艺制备^[26]，不可避免地存在涂层氧化、涂层孔隙率高、结合强度低等问题。冷喷涂是在低温下通过大塑性变形实现沉积，涂层氧含量低，致密度高，为耐高温涂层的制备提供了新思路。

张林伟等人^[27]采用冷喷涂制备NiCoCrAlY涂层，结果发现，冷喷涂NiCoCrAlY涂层孔隙率小于0.92%，氧含量仅为0.25%，涂层经1050℃氧化400 h后未发生明显脱落。谢瑞广等人^[28]采用冷喷涂制备NiAl涂层，并在高温下进行致密化处理，结果发现，致密化处理的NiAl涂层经1020℃氧化200 h后，涂层内部未发生明显变化。

3.3 制备耐磨涂层

耐磨涂层材料主要包括一些合金、氧化物、陶瓷等, 目前主要采用热喷涂工艺制备。随着冷喷涂技术的诞生, 国外有研究者尝试采用冷喷涂制备耐磨涂层, 并首先在 WC-Co 合金上取得突破^[29-30]。目前, 冷喷涂已发展成为一种制备耐磨涂层的重要途径, 在多种耐磨材料上发挥着其巨大作用。

Ning 等人^[31]采用冷喷涂技术分别在钢、铝、铜基体表面制备 Al-Sn 合金涂层, 有效避免了传统铸造工艺带来的成分偏析, 为制备汽车滑动轴承提供了新途径。Lima 等人^[29-30]采用冷喷涂工艺制备 WC-Co 涂层, 结果发现, 涂层与基体结合良好, 未发生热喷涂中所出现的相变、脱碳及晶粒长大等现象。西南技术工程研究所采用冷喷涂技术在钢基体表面沉积 Al-Al₂O₃ 复合涂层 (见图 3), 结果发现, Al₂O₃ 颗粒均匀分布在 Al 基体中。经干摩擦试验后, 涂层与基体结合良好, 磨痕表面形貌光滑, 表现出优异的摩擦学性能^[25]。

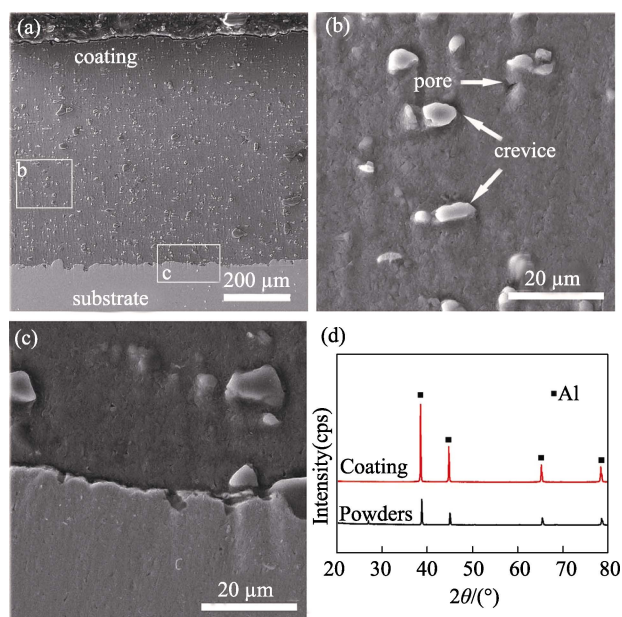


图 3 冷喷涂 Al-Al₂O₃ 涂层

3.4 制备导电及导热涂层

冷喷涂金属涂层氧含量低、致密度高、结合强度高, 已成为导电和导热领域的最佳喷涂工艺。江胜波等人^[32]采用冷喷涂技术在铝合金基体表面沉积铜涂层 (见图 4), 结果发现, 铜涂层氧化率极低, 致密度、结合强度、电阻率均优于电弧喷涂。目前, 这种在铝基体表面冷喷涂铜涂层的研究已趋于成熟, 并且已作为新型铝散热片在电子器件领域得到应用验证^[33]。

此外, 采用冷喷涂制备 Cu-W 合金也正在发挥着其独特优势。Cu-W 合金熔点高、导热性好、热膨胀系数低, 是制造电极、电触头、电子封装等元件的基础材料。Ibrahim A 等人^[34]采用冷喷涂技术制备了

Cu-W 复合涂层, 有效发挥了 Cu 基体与 W 的协同强化作用, 并且未明显降低 Cu 基体的导电性。周香林等人^[35]以铜包钨粉为喂料, 采用冷喷涂技术制备 W-Cu 涂层, 并测试其组织及性能, 结果发现, 涂层组织致密, 无氧化物存在, 相关指标基本满足国家标准对电接触 W-Cu 材料的要求。

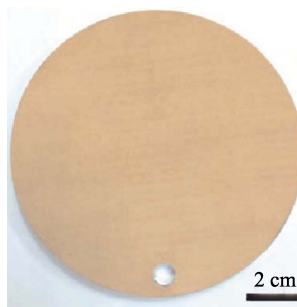


图 4 铝合金表面冷喷涂铜涂层

3.5 表面修复

机械零部件在工作时, 其表面可能发生腐蚀、划伤、磨损等缺陷而导致尺寸超差^[36-37], 导致服役寿命降低。冷喷涂修复零部件具有明显优势: 首先构件不需要预热, 并且在修复过程中受热影响小; 其次修复速度快, 效率高; 最后涂层与基体的结合强度高, 并且具有良好的冲击韧性。目前, 冷喷涂作为一种修复手段正在航空、航天、汽车、制造等领域得到深入研究与应用^[38]。

美国军用技术研究实验室在 21 世纪初将冷喷涂技术用于修复直升机铝合金桅杆支座, 结果发现, 冷喷涂 Al 后, 未降低基体材料的抗拉强度、疲劳强度等性能, 并且修复后的基材具有优异的耐蚀性能^[39-40]。CenterLine 公司采用冷喷涂技术修复先进飞行器动力系统中的铝、镁合金部件 (见图 5 和图 6), 得到客户认可。北京航空材料研究院与俄罗斯科学院合作, 引进先进冷喷涂设备, 并开展大量基础研究, 目前可采用冷喷涂 Al 修复深度大于 3 mm 的缺陷。

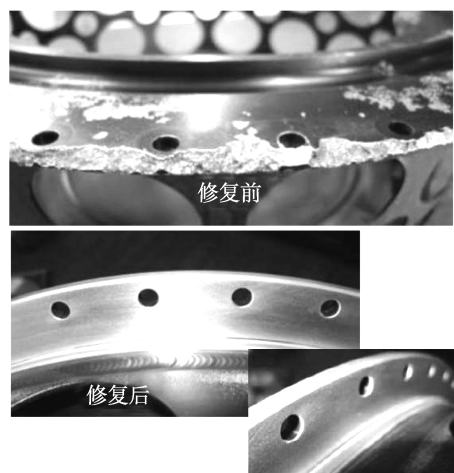


图 5 冷喷涂修复镁合金构件

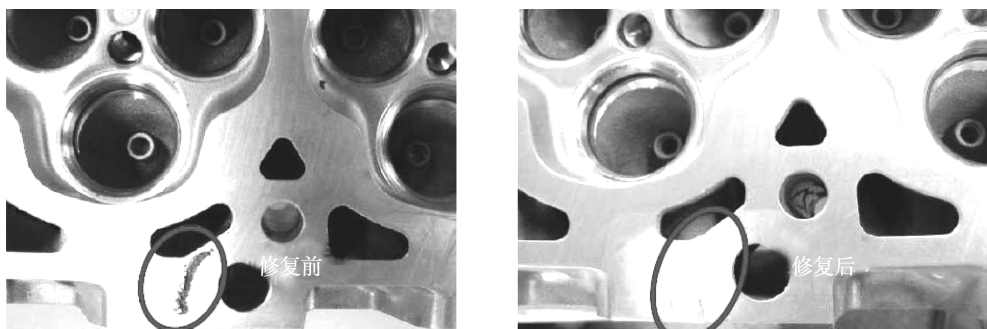


图6 冷喷涂修复铝合金构件

3.6 增材制造

冷喷涂技术沉积效率高,工作温度低,涂层受压应力作用,可用于制备大厚度涂层。在此基础上,20世纪末国外有研究者尝试采用冷喷涂来制造金属构件,并发现在制备Ti合金构件方面具有巨大潜力^[41]。目前,随着冷喷涂技术的进一步发展,越来越多的研究开始关注冷喷涂的再制造功能,冷喷涂正在由一种表面喷涂技术演变为一种新兴的增材制造技术。

Jahedi 等人^[42]采用冷喷涂技术制备Ti合金构件,并与其他几种制备工艺进行对比,结果发现,冷喷涂制备Ti合金构件效率高、氧含量低、力学性能优异,可用于Ti合金的近净成形。Pattison 等人^[43]采用冷喷涂技术制备出多种金属零部件。图7为冷喷涂制备的Ti-6Al-4V合金件,送粉速率为5 kg/h,可在短时间内实现成形^[44]。图8为CenterLine公司采用冷喷涂技术制备的Al-Al₂O₃零件,其厚度高达18 mm,涂层具备优良的机加工性能。

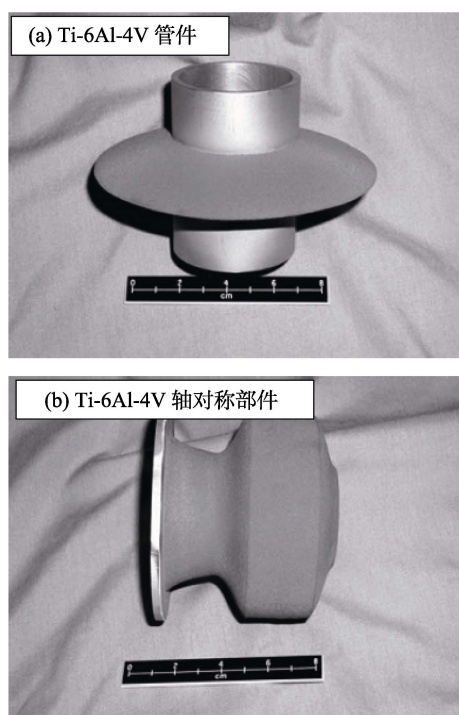
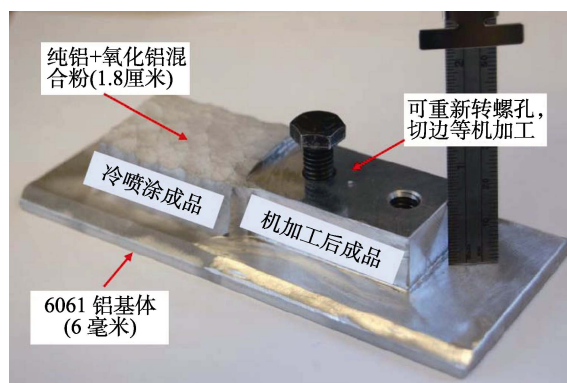


图7 冷喷涂 Ti 合金件

图8 冷喷涂 Al-Al₂O₃ 零件

4 结语

冷喷涂作为一项全新的表面技术工艺,具有传统热喷涂技术不可替代的优势,拥有极大的潜在应用价值。我国冷喷涂技术起步较晚,相关技术主要依赖于进口,目前只有少量涂层制品在航空、航天、武器装备等军工领域获得初步应用。发展冷喷涂技术符合我国先进技术的发展需求,有助于提高制造业的综合水平。对此,未来的先进冷喷涂技术还需从以下几方面努力:加强冷喷涂基础理论研究,特别是颗粒沉积机理、拉瓦尔喷枪加速机理等;加强高压冷喷涂设备的设计与开发,打破国外先进技术的垄断;积极推广先进冷喷涂技术,扩大该技术在更多领域的应用。

参考文献:

- [1] ALKHIMOV A P, KOSAREV V F, PAPYRIN A N. A Method of Cold Gas-dynamic Deposition[J]. Soviet Physics-Doklady, 1990, 35(12): 1047-1049.
- [2] ALKHIMOV A P, KOSAREV V F, NESTEROVICH N I, et al. Method of Applying Coatings: Russian, 1618778[P]. 1990-09-08.
- [3] ALKHIMOV A P, KLINKOV S V, KOSAREV V F, et al. Gas-dynamic Spraying Study of a Plane Supersonic Two-phase[J]. Journal of Applied Mechanics and Technical Physics, 1997, 38(2): 324-330.
- [4] 王晓放, 黄钟岳, 王德真, 等. 冷喷涂材料改性气粉射流流动计算与分析[J]. 大连理工大学学报, 2000, 40(5): 562-565.

- [5] 熊天英, 吴杰, 金花子, 等. 一种新喷涂技术-冷气动力喷涂[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(5): 267-269.
- [6] 赵民, 陈卓君. 高速冷喷涂技术及发展[J]. 机械工程师, 2006, 12: 19-20.
- [7] 丁锐, 李相波, 余海斌, 等. 几种冷/热喷涂金属涂层的防污性能研究[J]. 现代涂料与涂装, 2016, 19(12): 1-5.
- [8] 杨康, 李文亚. 冷喷涂 Cu/Ni/Al 复合涂层内部粒子间的结合特性研究[J]. 焊管, 2018, 41(1): 15-20.
- [9] 李海燕, 李鹏, 王军, 等. 冷喷涂 AgSnO₂ 触点涂层的组织与性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(12): 3858-3861.
- [10] 顾春雷. 冷喷涂铝、锌、黄铜、铝青铜涂层研究[C]//第五届全国表面工程学术会议论文集. 中国机械工程学会表面工程分会, 2004.
- [11] 周香林, 张济山, 巫湘坤. 先进冷喷涂技术与应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2011.
- [12] 丁锐. 冷喷涂铜复合涂层制备技术及其防腐防污性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
- [13] GILMORE D L, DYKHUIZEN R C, NEISER R A, et al. Particle Velocity and Deposition Efficiency in the Cold Spray Process[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1999, 8(4): 576-582.
- [14] 李耿, 周勇, 薛飒, 等. 冷喷涂技术[J]. 热处理技术与装备, 2009, 30(4): 11-14+21.
- [15] 卜恒勇, 卢晨. 冷喷涂技术的研究现状及进展[J]. 材料工程, 2010(1): 94-98.
- [16] DAS S K, PUTRA N, ROETZEL W. Pool Boiling Characteristics of Nano-Fluids[J]. Int J Heat Mass Trans, 2003, 46: 85.
- [17] LI Chang-jiu, LI Wen-ya, WANG Yu-yue, et al. A Theoretical Model for Prediction of Deposition Efficiency in Cold Spraying[J]. Thin Solid Films, 2005, 489(1-2): 79-85.
- [18] KROEMMER W. 冷喷涂——潜在的新应用理念[C]//2006 年国际热喷涂大会论文集. 中国表面工程协会热喷涂专业委员会, 2006.
- [19] 李文亚, 李长久. 冷喷涂特性[J]. 中国表面工程, 2002(1): 12-16+2.
- [20] 孔小东. “海水环境中的腐蚀与防护”专题序言[J]. 装备环境工程, 2016, 13(4): 4.
- [21] 徐安桃, 张睿, 张振楠, 等. 车辆装备海上投送过程中的腐蚀问题探讨[J]. 装备环境工程, 2017, 14(10): 69-73.
- [22] 张燊, 郭娜, 董耀华, 等. 海洋微生物胞外分泌物(EPS)对船用结构钢腐蚀行为的影响[J]. 装备环境工程, 2018, 15(1): 86-95.
- [23] BALANI K, LAHA T, AGARWAL A, et al. Effect of Carrier Gases on Microstructural and Electrochemical Behavior of Cold-sprayed 1100 Aluminum Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 195(2-3): 272-279.
- [24] 陈东, 李忠盛, 吴护林, 等. 冷喷涂纯铝涂层耐腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2016, 45(12): 174-179.
- [25] CONG Da-long, LI Zhong-sheng, HE Qing-bing, et al. Wear Behavior of Corroded Al-Al₂O₃ Composite Coatings Prepared by Cold Spray[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 326(1-2): 247-279.
- [26] 崔永静, 陆峰, 高俊国, 等. 等离子喷涂 YSZ 涂层瞬态超高温冲刷性能研究[J]. 装备环境工程, 2016, 13(3): 31-36.
- [27] 张林伟, 陈志宝, 陆磊, 等. 冷喷涂 NiCoCrAlY 涂层的组织结构特征与抗氧化性能研究[J]. 江西科学, 2016, 34(6): 834-839.
- [28] 谢瑞广, 李长久, 崔红. 致密化处理对冷喷涂 NiAl 涂层的高温氧化行为的影响[J]. 材料导报, 2016, 30(S2): 531-534.
- [29] LIMA R S, KARTHIKEYAN J, KAY C M, et al. Microstructural Characteristics of Cold-sprayed Nanostructured WC-Co Coatings[J]. Thin Solid Films, 2002, 416(1-2): 129-135.
- [30] KIM H J, LEE C H, HWANG S Y. Superhard Nono WC-12%Co Coating by Cold Spray Deposition[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 391(1-2): 243-248.
- [31] NING X J, JANG J H, KIM H J, et al. Cold Spraying of Al-Sn Binary Alloy: Coating Characteristics and Particle Bonding Features[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(9): 1681-1687.
- [32] 江胜波, 李宾. 2A12 铝合金冷喷涂铜涂层的组织与性能[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(3): 9-12.
- [33] KARTHIKEYAN J, KAY C M. High Pressure Cold Spray Produced Bulk Forms: International Thermal Spray Conference and Exposition[C]. Maastricht, Netherlands, 2008.
- [34] IBRAHIM A, ABDALLAH M, MOSTAFA S F, et al. An Experimental Investigation on the W-Cu Composites[J]. Materials & Design, 2009, 30(4): 1398-1403.
- [35] 周香林. 冷喷涂制备 W-Cu 合金复合材料的研究[C]//2014 海峡两岸破坏科学与材料试验学术会议暨第十二届破坏科学研讨会/第十届全国 MTS 材料试验学术会议论文集. 中国材料科学学会破坏科学委员会、中国力学学会 MTS 材料试验协作专业委员会, 2014.
- [36] 吾兰·巴克达什, 刘建国, 李自力, 等. 油气输送管道多相流磨损腐蚀的研究现状与进展[J]. 装备环境工程, 2017, 14(3): 112-116.
- [37] 郑超, 魏世丞, 梁义, 等. 钛金属材料干摩擦磨损特性研究[J]. 装备环境工程, 2018, 15(4): 44-50.
- [38] 阚艳, 郭孟秋, 程宗辉, 等. 冷喷涂技术在航空零件尺寸修复中的应用[J]. 航空维修与工程, 2015(9): 111-113.
- [39] VICTOR K C, LEYMAN P F. Magnesium Repair by Cold Spray[R]. Army Research Laboratory, 2008.
- [40] JULIL V, DAVID W. Practical Cold Spray Success: Repair of Al and Mg Alloy Aircraft Components[J]. Adv Mater Proc, 2010, 168(5): 53.
- [41] SMITH M F, BROCKMANN J E, DYKHUIZEN R C, et al. Cold Spray Direct Fabrication-high Rate, Solid State, Material Consolidation[J]. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1999, 542: 65-76.
- [42] JAHEDI M, ZAHIRI S, GULIZIA S, et al. Direct Manufacturing of Titanium Parts by Cold Spray[J]. Light Metals Technology, 2009, 618-619: 505-508.
- [43] PATTISON J, CELOTTO S, MORGAN R, et al. Cold Gas Dynamic Manufacturing: A Non-thermal Approach to Freeform Fabrication[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2007, 47(3-4): 627-634.
- [44] 吴杰, 金花子, 吴敏杰, 等. 冷气动力喷涂技术研究进展[J]. 材料导报, 2003(1): 59-62.