

冷喷涂技术的研究进展

苏贤涌, 周香林, 崔华, 张济山

(北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

[摘要] 冷喷涂是基于空气动力学原理的一种新型喷涂技术。它是利用低温(一般低于 600°C)超音速气体射流加速喷涂粒子,使粒子不熔化,以固态形式与基体发生塑性碰撞而实现涂层沉积。相比于热喷涂技术,冷喷涂可以避免材料在喷涂过程中发生过热、氧化、晶粒长大等现象,适用于非晶、纳米晶涂层的制备。介绍了冷喷涂技术的原理、特点、沉积机制和工艺参数,总结了冷喷涂纳米涂层的研究进展。

[关键词] 冷喷涂;工艺参数;纳米涂层

[中图分类号] TG174

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)05-0071-04

Research Progress in Cold Gas Dynamic Spray Technology

SU Xian-yong, ZHOU Xiang-lin, CUI Hua, ZHANG Ji-shan

(State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

[Abstract] A new spraying technology called Cold Gas Dynamics Spraying process (CGDS), is developed based on aerodynamics recent years. It uses a low temperature supersonic gas jet (typically below 600°C) to accelerate unmelted solid powders over a critical velocity at which particles impact on the substrate, deform plastically and mechanically to form the coating. Comparing with thermal spraying processes, CGDS may minimize any changes of the micro-structure, such as over-heated, oxidation and grain growing-up. The principles, features, mechanisms and parameters of the CGDS were presented. The research processes on cold-sprayed nano-structured coatings were involved.

[Key words] CGDS; Processing parameter; Nanostructured coatings

0 引言

冷气动力学喷涂法(CGDSM; Cold Gas Dynamic Spray Method, 简称冷喷涂)是近几年发展起来的新型喷涂技术。20世纪80年代中期,前苏联科学院西伯利亚分部(SDRAS)的A. N. Papyrin等人,在进行超音速风洞负载颗粒流对宇宙飞船侵蚀现象的观测实验时,偶然发现,当速度超过某一临界值时,固体颗粒将沉积在靶材的表面。基于这一现象,他们在1990年提出并开发了冷喷涂工艺^[1]。20世纪90年代中后期,在美国国家工业科学中心(NCMS)的赞助下,A. N. Papyrin及其合作者建立了冷喷涂系统,并做了一定的基础研究。同时,德国汉堡武装部队大学的H. Kreye教授领导的课题组也对冷喷涂工艺的理论、模型及喷枪的设计等进行了研究^[2-4]。

2000年,在加拿大召开的国际热喷涂会议上组织了专门的冷喷涂讨论会。由此,在国际上引起了广泛的关注,并于2002年9月在美国举办了冷喷涂技术的专门会议。

1 冷喷涂技术的原理和特点

冷喷涂技术的原理如图1所示^[3],利用经过一定低温预热

的高压气体携带粉末颗粒进入缩放喷管(Laval nozzle)产生超音速两相流,粉末颗粒经过加速后以固体状态撞击基体,产生剧烈的塑性变形而沉积于基体表面形成涂层。冷喷涂工艺的工作气体多使用 N_2 、He或压缩空气,气体预热温度一般为 $100 \sim 600^{\circ}\text{C}$,气体压力一般为 $1.5 \sim 3.5 \text{ MPa}$,粉末颗粒尺寸为 $5 \sim 50 \mu\text{m}$,加速范围为 $500 \sim 1200 \text{ m/s}$,喷涂距离为 $5 \sim 30 \text{ mm}$ 。

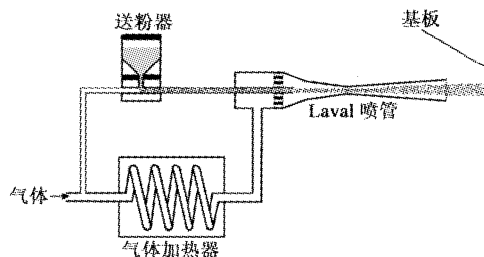


图1 冷喷涂原理示意图

Figure 1 Principle diagram of cold spray system

不同热喷涂方法的颗粒速度和气体温度如图2所示,相比于各种热喷涂工艺,冷喷涂作为一种低温喷涂方式,具有以下优点^[5-7]:

1) 喷涂加热温度较低,颗粒基本上没有氧化、烧损和晶粒长大现象。适用于纳米晶、非晶等对温度敏感材料,Cu、Ti等对氧化敏感材料,碳化物复合材料等对相变敏感材料的喷涂;

2) 涂层对基体的热影响小,使涂层与基体之间的热应力减少。涂层之间的残余应力小且主要为压应力,有利于获得较厚

[收稿日期] 2007-06-06

[作者简介] 苏贤涌(1984-),男,江西上饶人,硕士,主要研究纳米表面技术。

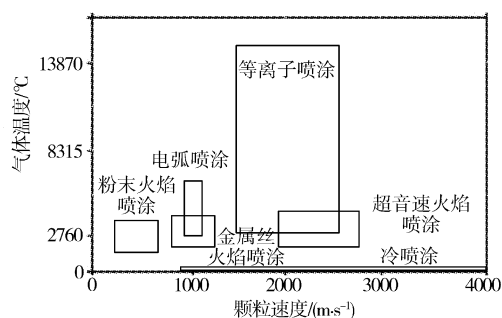


图2 不同热喷涂方法的颗粒速度和气体温度

Figure 2 Particle velocities and gas temperatures of different methods of the thermal spraying method

的涂层;

- 3) 喷涂效率高,涂层致密,气孔率低;
- 4) 喷涂粉末可以回收再利用。

2 冷喷涂涂层沉积机制

目前,关于冷喷涂沉积机制的研究很多,但尚无定论。很多研究者根据实验结果提出了不同的机制来解释冷喷涂现象。

H. Assadi 等人^[3]提出了“金属冶金结合机制”,认为冷喷涂沉积过程类似于冷/热压焊。颗粒撞击基体时,颗粒和基体都产生很高的塑性变形,不仅使材料发生加工硬化,而且导致了在颗粒和基体界面处产生绝热升温,使得材料发生热软化。当撞击速度超过一定值时,热软化超过加工硬化效果,导致了颗粒发生绝热剪切失稳(Adiabatic Shear Instability),塑性变形迅速增加,从而使粒子与基体的接触面积迅速增大,促进了结合的形成。另一方面,粒子速度的增加,不仅使接触面积增加,而且使局部温度增加。当粒子速度超过一定速度后,温度的升高可能使粒子和基体部分熔化,形成局部冶金结合。

M. Grujicic 等人^[8]提出了“机械咬合机制”。当粒子撞击基体时,由于粒子速度处于一定范围内,从而使基体表面发生 Kelvin-Helmholtz 失稳现象。颗粒流在基体表面产生的塑性流变使得表面有着不同的表面速度。不同的表面速度扰动了流体,而且产生了一个离心力,使得表面产生了一定的曲率,形成卷曲和漩涡。这些卷曲和漩涡使颗粒与基体达到结合。在表面失稳过程中,塑性流变惯性促进了表面失稳,但是材料黏性对塑性流变有着阻碍作用。因此,只有颗粒速度超过临界值时,流变惯性超过黏性阻力,使表面发生失稳现象,这个临界值就是颗粒撞击的临界速度。

Van Steenkiste 等人^[9]提出一种逐渐提高结合强度的粘接机制,认为颗粒先依靠范德华力或静电力粘接在基体表面,之后依靠后续颗粒的多重撞击增大颗粒与基体的结合强度。

3 冷喷涂工艺参数及相关理论模型

相对于其他热喷涂工艺,冷喷涂中速度增强、热能降低,所以冷喷涂粉末颗粒是否形成涂层主要取决于粉末颗粒撞击基体

前的速度。因此,速度是冷喷涂技术主要的工艺参数,其他的工艺参数(如气体预热温度、气体种类、喷枪的结构等)通过影响颗粒速度实现对涂层质量与性能的影响。

3.1 临界速度

当粒子以不同速度撞击基体表面时,会发生不同的效果:被基体反弹、粘接在基体上或者穿过基体^[10]。在冷喷涂过程中,粒子尺寸一定的情况下,只有当粒子的速度达到一定值时,才能在碰撞基体后实现沉积,这个速度称为临界速度,否则粒子会被基体反弹,并对基体表面产生冲蚀作用。

Alkimov A. P. 等研究测试 Cu、Fe、Ni 以及 Al 的临界速度分别是 560~580、620~640、620~640、680~700 m/s^[11]。可见具有不同特征的材料,它们的临界速度也不尽相同。为了形象地表达喷涂工艺及材料特征对临界速度的影响,H. Assadi 等^[3]通过建立理论模型,将影响因素概括成一个简单的公式:

$$v_{cr} = 667 - 14\rho + 0.08T_m + 0.1\sigma_u - 0.4T_i \quad (1)$$

式中, ρ 为粒子密度, $kg \cdot m^{-3}$; T_m 为粒子熔点, $^{\circ}C$; σ_u 为粒子极限强度, MPa ; T_i 为粒子初始温度, $^{\circ}C$ 。

因此,冷喷涂粉末能否形成涂层主要取决于颗粒撞击基体前的速度能否超过颗粒沉积所需的临界速度。

3.2 颗粒速度及影响因素

Dykhuizen 和 Smith 提出了冷喷涂技术的气流模型和颗粒动力学模型^[11]。这个模型基于典型的缩放喷管(Laval nozzle),并作了一定的简化和假设:1)气流是一维的,且气流是等熵的;2)气体视为理想气体;3)定压和定容的情况下,气体的比热是常数。

根据压缩气体的动力学和热力学特征,当 Laval 喷管发散部分某处的截面积 A 确定时,此处相应的马赫数 M 可以根据下式确定:

$$\frac{A}{A^*} = \left(\frac{1}{M} \right) \left[\left(\frac{2}{\gamma+1} \right) \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right) \right]^{(\gamma+1)/[2(\gamma-1)]} \quad (2)$$

从而可以根据相应的等熵关系式得到此截面处的气流速度:

$$v = M \sqrt{\gamma R \frac{T_0}{1 + [(\gamma-1)/2] M^2}} \quad (3)$$

为了确定颗粒的速度,Dykhuizen 和 Smith 分析了颗粒+载气双相流中气体和颗粒之间的相互作用。在双相流中,颗粒的速度可以根据下面的微分方程确定:

$$m_p \frac{dv_p}{dt} = m_p v_p \frac{dv_p}{dx} = \frac{C_D A_p \rho (v - v_p)^2}{2} \quad (4)$$

式中, v_p 为颗粒速度, m/s ; m_p 为颗粒的平均质量, kg ; A_p 为横截面积, m^2 ; C_D 为牵引系数; x 为颗粒飞行的轴向距离, m ; 喷管喉部 $x=0$ 。

根据上述的理论模型,颗粒速度受到了很多因素的影响:

1) 喷涂粒子特征的影响 R. C. Dykhuizen 等人^[12]认为喷涂粒子尺寸以及粒度分布对喷涂有一定的影响:过大的粒子得不到足够的加速,动量不足以形成涂层;过小的粒子在经过湍流弧撞击区(Stagnant Bow Shock Region)时,速度会明显降低。因此,只有尺寸适中的粒子能沉积形成涂层。H. Fukunuma 等人^[13]采用两种不同形貌(球状、非球状)的粉末进行冷喷涂,发现在相同状况的气流下加速,非球状颗粒的速度大于球状颗粒

的速度,认为主要是因为气流对非球状颗粒的牵引系数更大。另外,W. Y. Li 等人^[14]研究发现,颗粒表面的活性及氧化膜的性质对涂层组织有显著的影响。

2) 气体特征的影响 根据气流模型和颗粒动力学模型,在两相流中,颗粒的速度随着气体速度的增大而增大。从式(2)可以看出,随着气体预热温度的升高,气体速度也增大,从而颗粒速度也因此增大;气体种类不同时,比热系数 γ (specific heat ratio) 不同,气体速度也不同,颗粒速度也随之不同。由于 N_2 (或空气) 等双原子气体的比热系数 $\gamma = 1.4$, 而 He 等单原子气体的比热系数 $\gamma = 1.67$ 。因此,粒子在两种气体加速后的速度也不同:使用 N_2 (或空气) 作为工作气体时,粒子速度一般能被加速到 500 ~ 600 m/s, 而使用 He 时,同样的粒子可以被加速到 1200 ~ 1500 m/s^[12]。概括 Alkhimov 等人的实验结果^[15-16], 可知气体的温度和种类都对颗粒的沉积有一定的影响:当在气体种类不变时,随着气体温度的升高,颗粒速度增大而实现沉积;当气体不加热时,在压缩空气中加入 He, 可以提高工作气体的平均比热系数,使得颗粒可以得到更高的加速,从而实现沉积。另外,L. Ajdelsztajn 等人^[17] 研究发现,当气体压力 $P_{stag} = 700\text{kPa}$ 时,喷枪出口处颗粒速度为 742m/s, 而当气体压力 $P_{stag} = 2\text{MPa}$ 时,颗粒速度可以达到 981m/s。可见气体压力对喷涂过程也有一定影响。

3) 喷枪结构的影响 根据气流模型,喷枪结构不同,内部的马赫数不同,从而影响了气体速度。根据颗粒动力学模型,在喷枪内的两相流中,颗粒速度与气体速度之间的相互作用受喷枪横截面积的影响。L. Ajdelsztajn 等人^[17] 分析了喷枪结构与喷枪出口处颗粒速度之间的关系发现:当出口处直径一定时,颗粒速度随着喷枪发散部分长度的增大而增大,随着出口处直径的减小,由于喷枪内斜激波的产生,颗粒速度受到一定的影响。

4) 其他因素的影响 除了上述因素的影响之外,最近的研究表明,冷喷涂涂层的形成还受其他因素的影响。K. Sakaki 等人^[18] 研究发现,基体粗糙度对冷喷涂 Ti、Cu 涂层有微小影响。Alkhimov 等人^[16] 发现,在 Cu、Fe 基体上喷涂 Al 涂层时,基体经过加热后,原先未实现沉积的 Al 粉末在基体上形成了 Al 涂层。T. H. Van Steenkiste 等人^[19] 发现,当喷涂距离减半时,涂层厚度增大,特别是 Al 涂层,可能是由于喷涂距离减少,颗粒沿基体表面空气流的散射减少,从而涂层厚度增大。

4 冷喷涂工艺制备纳米涂层

在冷喷涂过程中,喷涂温度低,颗粒以固态的形式直接沉积在基体上,原始组织颗粒可以在喷涂之后得到较好的保持。另外,冷喷涂适用于较小尺寸颗粒的喷涂。所以,目前很多研究者采用冷喷涂工艺来制备纳米涂层。

L. Ajdelsztajn 等首先采用液氮球磨工艺将原始粉末研磨成纳米晶粉体,然后将纳米晶粉体冷喷涂于基体上,成功地制备了 Al^[17]、Ni^[20] 和 2618 铝合金 (Al-Cu-Mg-Fe-Ni-Sc)^[21] 等纳米涂层。

冷喷涂纳米 Ni 涂层致密,基本上没有孔隙,晶粒没有发生明显的长大现象,涂层与基体结合紧密,如图 3 所示。纳米力学探针和 XRD 测试表明,与原始液氮球磨粉体相比,冷喷涂纳米

Ni 涂层的硬度从 $(8.38 \pm 0.22)\text{GPa}$ 上升为 $(9.67 \pm 0.25)\text{GPa}$, 而平均晶粒尺寸从 $(21 \pm 4)\text{nm}$ 上升为 $(24 \pm 6)\text{nm}$, 没有发生明显变化。

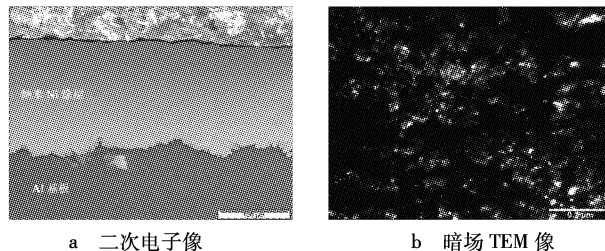


图3 冷喷涂纳米 Ni 涂层的形貌

Figure 3 Secondary image and Dark-field

TEM image of the cold sprayed cryomilled Ni coating

研究表明,相比于同种材料的传统涂层,冷喷涂 Al 和 2618 铝合金纳米涂层的硬度有不同程度的提高。主要原因除了纳米结构的 Hall-Petch 效应之外,还因为粉末颗粒撞击基体引起强烈的塑性变形,产生了加工硬化的现象。

R. S. Lima 等人^[22] 研究了冷喷涂 WC-12% Co 纳米涂层的微观组织性能,发现涂层组织致密,且相比于初始粉体,晶粒尺寸没有明显变化。另外,微观硬度有一定的升高,认为主要是纳米晶颗粒在高速撞击基体时致密化的结果。

H. J. Kim 等人^[23] 也研究了冷喷涂 WC-12% Co 纳米涂层,发现碳的质量分数从粉末中的 5.7% 变化为涂层中的 5.9%, 可见在冷喷涂过程中没有发生明显的脱碳现象。

侯根良等人^[24] 在 KY-HVO(A)F 多功能超音速火焰喷涂的基础上实现了冷喷涂技术,并采用该技术在钢基体上制备了 TiO_2 纳米涂层,涂层大部分是由尺寸分布在 30 ~ 100nm 之间、颗粒发育良好的球形晶粒组成。

5 结 语

冷喷涂技术是通过低温高速的固体粒子与基体产生塑性碰撞而实现沉积的。因此,可以避免氧化、烧损、晶粒长大等现象。冷喷涂涂层组织致密,金属涂层的含氧量与原始粉末基本相当。另外,冷喷涂涂层的组织性能受到颗粒特征、气体特征等因素的影响。冷喷涂的沉积机制尚不明确,有待于进一步研究。目前,冷喷涂技术已经成为制备纳米涂层的一种有效方法,相关的研究也已经展开。

[参 考 文 献]

- [1] Alkhimov A P, Kosarev V F, Papyrin A N. A method of cold gas dynamic deposition [J]. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1990, 315 (5): 1062-1065
- [2] Stoltenhoff T, Kreye H, Richter H J. An analysis of the cold spray process and its coatings [J]. J. Therm. Spray Technol., 2002, 11 (4): 542-550
- [3] Assadi H, Gartner F, Stoltenhoff T, et al. Bonding mechanism in cold gas spraying [J]. Acta Materialia, 2003, 51: 4379-4394
- [4] Kreye H, Stoltenhoff T. Cold spraying—a study of process and coat-

- ing characteristics [A]. Proc. of 1st ITSC '2000 [C]. Canada: ASM, 2000. 419-422
- [5] Blose R E, Roemer T J. Automated cold spray system; description of equipment and performance data [A]. Proceedings of the International Thermal Spray Conference [C]. Orlando: ASM, 2003. 103-111
- [6] Karthikeyan J, Kay C M. Cold spray technology: an industrial perspective [A]. Proceedings of the International Thermal Spray Conference [C]. Orlando: ASM, 2003. 117-121
- [7] 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
- [8] Grujicic M, Saylor J R, Beasley D E, et al. Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process [J]. Appl. Surf. Sci., 2003, 219: 211-227
- [9] Van Steenkiste T H, Smith J R, Teets R E. Aluminum coatings via kinetic spray with relatively large powder particles [J]. Surf. Coat. Technol., 2002, 154: 237-252
- [10] Klinkov S V, Kosarev V F, Rein M. Cold spray deposition: significance of particle impact phenomena [J]. Aerospace Science and Technology, 2005, 9: 582-591
- [11] Dykhuizen R C, Smith M F. Gas dynamic principles of cold spray [J]. J. Therm. Spray Technol., 1998, 7(2): 205-212
- [12] Dykhuizen R C. Optimizing the cold spray process [A]. International Thermal Spray Conference and Exhibition [C]. Orlando: ASM, 2003. 122-127
- [13] Fukanuma H, Ohno N, Sun B, et al. In-flight particle velocity measurements with DPV-2000 in cold spray [J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 201: 1935-1941
- [14] Li W Y, Zhang C, Wang H T, et al. Significant influences of metal reactivity and oxide films at particle surfaces on coating microstructure in cold spraying [J]. Appl. Surf. Sci., 2007, 253: 3357-3365
- [15] Alkhimov A P, Kosarev V F, Papyrin A N. New materials and technologies [A]. Theory and Practice of Materials Hardening in Extremal Processes [C]. Nauka: Novosibirsk, 1992. 146-168
- [16] Alkhimov A P, Klinkov S V, Kosarev V F. Experimental study of deformation and attachment of a microparticles with an obstacle upon high-rate impact [J]. J. Appl. Mech. Tech. Phys., 2000, 41: 245-250
- [17] Ajdelsztajn L, Jodoin B, Kim G E, et al. Cold spray deposition of nanocrystalline aluminum alloys [J]. Metall. Mater. Trans. A, 2005, 36: 657-666
- [18] Sakaki K, Tajima T, Li H, et al. Influence of substrate conditions and traverse speed on cold sprayed coatings [A]. Proceedings of the International Thermal Spray Conference [C]. Osaka: DVS, 2004. 388-392
- [19] Van Steenkiste T H, Smith J R, Teets R E, et al. Kinetic spray coatings [J]. Surf. Coat. Technol., 1999, 111: 62-71
- [20] Ajdelsztajn L, Jodoin B, Schoenung J M. Synthesis and mechanical properties of nanocrystalline Ni coatings produced by cold gas dynamic spraying [J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 201: 1166-1172
- [21] Ajdelsztajn L, Zuniga A, Jodoin B, et al. Cold-spray processing of a nanocrystalline Al-Cu-Mg-Fe-Ni alloy with Sc [J]. J. Therm. Spray Technol., 2006, 15(2): 184-190
- [22] 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: 129-135
- [23] Kim H J, Lee C H, Hwang S Y. Superhard nano WC-12% Co coating by cold spray deposition [J]. Mater. Sci. Engineer. A, 2005, 391: 243-248
- [24] 侯根良, 王汉功, 杨晖, 等. 冷喷涂技术制备纳米涂层 [J]. 兵器材料科学与工程, 2003, 26(2): 49-51

(上接第42页)

表面活性剂的钝化机理: 表面活性剂分子由两部分组成, 一部分为容易被金属吸附的亲水性极性基, 另一部分为憎水的有机官能团。亲水基吸附于金属表面, 憎水基指向外侧, 这种连续的表面吸附层可以隔离金属表面和环境介质, 从而起到阻蚀的作用。

BTA、OP-10 系复配钝化剂对铜的钝化效果优良, 明显好于 BTA 单一体系, 该体系 BTA 与非离子表面活性剂辛基酚聚氧乙烯醚(OP-10)在铜粉防变色方面表现出良好的缓蚀协同效应。通过分析 BTA 与非离子表面活性剂 OP-10 之间的协同缓蚀作用机理认为: 非离子表面活性剂 OP-10 临界胶束浓度较小, 即使在低浓度下仍具有良好的湿润、乳化、增溶作用。它能够改善钝化剂 BTA 与铜的界面状态, 加速液相中的钝化剂 BTA 到达铜表面与铜反应的速度, 减少钝化膜的缺陷, 提高其致密度及厚度, 增强钝化的效果; 在 BTA 单一体系钝化处理铜时, 铜置换出 BTA 分子中的 H^+ 生成的 H_2 使得试片表面均匀分布大量的微小气泡, 这些氢气(H_2)覆盖于钝化膜上会阻碍 BTA 到达铜表面, 阻止钝化膜的增厚, 并且有可能在气泡覆盖处产生缺陷, 而 BTA、OP-10 复配体系钝化处理铜时, 氢气泡由铜片表面连续不

断地成串冒出, 气泡脱离界面使 BTA 与铜之间的反应顺利进行, 钝化膜就会不断增厚, 而且致密度也会好于 BTA 单一处理钝化膜, 从而使钝化效果增强。

3 结 论

1) 钝化处理的最佳工艺为: 0.5% BTA, 1 ~ 3g/L OP-10, 温度为 50 ~ 60℃, 处理时间为 5 min。

2) BTA 复配体系处理后的防护效果好于 BTA 单一体系, 单一 BTA 处理后的钝化效果好于目前常用的钾肥皂钝化效果。

[参 考 文 献]

- [1] 姚若浩, 杨洁, 窦鹏. 铜材表面钝化处理(I)——铜材表面变色及其抑制效果评价方法研究 [J]. 铜加工, 1997, (4): 55-59
- [2] 姚若浩, 窦鹏, 杨洁, 等. 铜材表面钝化处理(III)-BTA 钝化剂的性能与应用 [J]. 铜加工, 1989, (2): 1-6
- [3] 王朝铭. 铜及铜合金零件 BTA 钝化 [J]. 材料保护, 1993, 26(1): 40