

综述·专论

## 冷喷涂技术的最新研究现状

李文亚<sup>1,2</sup>, 余敏<sup>1,2</sup>

(1. 西北工业大学 材料学院, 西安 710072;

2. 西北工业大学 摩擦焊接陕西省重点实验室, 西安 710072)

**[摘要]** 鉴于目前冷喷涂新技术受到国内外越来越多学者的关注, 简述了冷喷涂技术的潜在应用类型及应用领域, 包括保护涂层、功能涂层、喷涂成型、零件修复等方面, 重点探讨了目前冷喷涂研究领域两个重要研究方向——冷喷涂粒子结合机理和冷喷涂制备金属基复合材料的研究情况, 并结合实际研究经验和当前的研究报道指出了其存在的问题。

**[关键词]** 冷喷涂; 应用; 粒子结合机理; 金属基复合材料

**[中图分类号]** TG174.442

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)05-0095-05

## The Latest Development State of the Cold Spraying Technique

LI Wen-ya<sup>1,2</sup>, YU Min<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Shanxi Key Laboratory of Friction Welding Technologies,

Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**[Abstract]** Cold spraying (CS), as a new coating technique, has been increasingly attracting more and more domestic researchers. A brief introduction of potential applications of the CS technique involving protective coatings, functional coatings, spray forming, parts repair and restoration, etc. was made. The key research directions in the present CS research items were discussed, which were the bonding mechanism of particles and the fabrication of metal matrix composites by CS. Moreover, the present problems existing in CS were pointed out through combining the practical research experience and the current research reports.

**[Key words]** cold spraying; application; bonding mechanism of particles; metal matrix composite

冷喷涂技术是采用高速气流将固态粒子加速, 并将其沉积在预置的基体上, 粒子的动能驱使粒子塑性变形而扁平化形成涂层<sup>[1]</sup>。自从 2000 年加拿大国际热喷涂会议设立专门讨论组以来, 冷喷涂在国际上受到越来越广泛的关注。在国内, 西安交通大学、中科院金属研究所、大连理工大学从 2000 年来一直对冷喷涂技术进行着研究, 他们在试验及基础理论研究方面做了大量工作。近年来, 国内其他一些大学和科研机构, 如宝钢、哈尔滨焊接研究所、725 所等也对冷喷涂技术有所关注, 并取得了一定的成果。这些都说明冷喷涂技术正在异军突起, 以自己独特的优势吸引着更多的

研究者。

关于 20 世纪 90 年代以后的冷喷涂技术研究现状, 目前国内已有部分综述论文述及<sup>[2-4]</sup>, 国外也出版了关于冷喷涂技术的书<sup>[5]</sup>, 下面仅就其主要应用前景及国际上的最新研究动态进行探讨。

### 1 冷喷涂技术的应用

通过查阅大量冷喷涂的相关文献以及长期跟踪国内外的研究动态, 笔者发现冷喷涂技术正在逐渐走向成熟, 也在从实验室研发阶段逐渐向工业应用过渡。

**[收稿日期]** 2010-04-09; **[修回日期]** 2010-07-14

**[基金项目]** 西北工业大学翱翔之星计划(2008R1087)

**[作者简介]** 李文亚(1976—), 男, 山东郓城人, 博士, 副教授, 主要研究方向为摩擦焊接与喷涂技术。

除了一些陶瓷与硬金属材料比较难实现冷喷涂外,其他大部分金属、合金、金属陶瓷复合材料等都比较容易获得冷喷涂涂层。这样一来,目前适合热喷涂领域的一些应用场合,都有望实现冷喷涂应用。以下是根据近几年研究报道总结的冷喷涂技术的潜在应用类型及应用领域<sup>[3]</sup>,主要分为四大类。

### 1.1 保护涂层

1) 耐腐蚀涂层。冷喷涂技术能够制备性能优良的防腐蚀涂层。与 Zn、Al 及它们的合金这类多孔、易氧化的传统热喷涂保护层相比,冷喷涂保护层更耐腐蚀,使用寿命更长,涂层制备费用更低。此外,冷喷涂更易在用于恶劣环境的钢材上沉积像 Ti、Ni 及不锈钢这样的阴极金属涂层<sup>[6]</sup>。

2) 耐高温涂层。用于火箭发动机中典型的高温保护层,包括 MCrAlY 高温保护层、TBCs 热障涂层粘层<sup>[7]</sup>、Cu-Cr-Al 抗氧化保护层以及高温环境中具有高热和导电率的 Cu-Cr-Nb 涂层<sup>[8]</sup>等。比如,在 NASA 研制的下一代先进可重复发射运载火箭中,通过冷喷涂技术在发动机燃烧室衬套材料 GRCop-84 新型铜合金表面制备了一层 Cu-Cr-Al 抗氧化保护层,实验证明,即使是在 800 °C 的高温下进行长时间氧化,Cu-Cr-Al 涂层表面仍然完好如初<sup>[9]</sup>。

3) 耐磨涂层。这类冷喷涂涂层主要采用耐磨材料,如金属陶瓷<sup>[10-11]</sup>、金属基复合材料<sup>[12-13]</sup>和减磨合金(Al-12Si 铝合金、锌合金、青铜等),可显著提高工业零部件的耐磨性能。比如,冷喷涂制备的纳米结构 WC-12Co 涂层,其硬度可超过 1 900HV<sup>[14]</sup>,已接近烧结块材的硬度值。

### 1.2 功能涂层

随着冷喷涂技术研究的深入,一些功能涂层材料也得到了一定程度的研究,例如非晶涂层<sup>[15-16]</sup>、生物 Ti 材料及其复合材料<sup>[6]</sup>、金属间化合物涂层<sup>[17]</sup>、光催化 TiO<sub>2</sub> 涂层<sup>[18]</sup>、热塑性材料沉积物<sup>[19]</sup>等。另一个值得关注的是纳米结构涂层或块材材料的冷喷涂制备,它对纳米材料的结构化应用提供了技术支持。不过,冷喷涂功能涂层并不仅限于上述几种,新的功能涂层或许在不久的将来就会为研究者们所发现。

### 1.3 喷涂成型

冷喷涂依据自身的喷涂特点,具有近净成形制造零部件的巨大潜力,对于一些形状并不复杂的轴对称旋转件或者平面状工件,都有可能直接喷涂成型。不仅是 Ti 及 Ti 合金<sup>[20-21]</sup>,其他工程材料,如 Al 及 Al 合金<sup>[11]</sup>、Cu 及 Cu 合金、Ni 及 Ni 合金等都可以通过冷喷涂成型来经济地制造零部件。但由于目前主要是军方涉及该领域的研究,如美军研究实验室,因此详细

报道不可见。高体积分数金属基复合材料的制备加工一体化,将会给其低成本制造提供基础,但这仍需继续探索才能付诸应用。

### 1.4 零件修复

冷喷涂技术具有操作方便的优点,如果配套便携式冷喷涂设备,可用于工业零部件的快速修复。比如,采用冷喷涂 Cu 涂层可以很方便地修复水冷铜部件的外壁破损部分<sup>[22]</sup>。另外,利用 Al 及其合金涂层修复航天飞机固体燃料火箭推进器、修复飞行器结构中的部件、修复燃气轮机密封外壳的研究也都在进行中<sup>[23]</sup>。

## 2 冷喷涂最新研究动态

### 2.1 冷喷涂系统

从研究的角度来看,目前商用冷喷涂设备日趋成熟,气体参数的调节范围也基本被锁定在低压到高压、室温到中温,但近两年来,设备与工艺的发展并不突出。法国 LERMPS 实验室基于喷嘴优化设计开发出内孔冷喷涂系统,可以制备出高质量涂层<sup>[24]</sup>;加拿大 Ottawa 大学及其合作者基于喷嘴设计,开发了类似于爆炸喷涂的脉冲式冷喷涂系统<sup>[25]</sup>;芬兰<sup>[26]</sup>与英国<sup>[27]</sup>的研究者开始采用激光辅助冷喷涂技术来制备涂层。但这几种改进的冷喷涂系统所获得的涂层与传统冷喷涂系统获得的涂层相比,并没有突出的优势,因此尚待进一步研究。国内西安交通大学开发的真空冷喷涂设备可以喷涂亚微米、纳米陶瓷厚涂层,在功能涂层开发方面有一定的应用前景。

### 2.2 冷喷涂技术的两个重要研究方向

#### 2.2.1 冷喷涂粒子结合机理

冷喷涂粒子的结合机理一直是研究者关心的问题,也有不少关于机理问题的讨论<sup>[2,4]</sup>。从一开始公认的类似于粉末爆炸压实过程或爆炸焊过程,到目前的界面失稳假说,都没有很好地揭示其机理。有研究者从更微观的原子尺度进行研究分析,其中最为典型、有技术含量的研究是采用聚焦离子束扫描电镜或双束扫描电镜(FIB/SEM),并配合透射电镜(TEM)进行粒子碰撞界面微区的分析,这使得冷喷涂粒子结合机理的研究有了突破性进展。例如,通过 FIB/SEM 观察抛光基体上沉积的单个粒子形貌,可根据需要进行粒子切割(图 1)或者制备 TEM 薄片试样(图 2 和图 3)。采用 FIB/SEM 技术可清晰地展示喷涂粒子与基体界面的不同结合方式。图 1a 为 Al 粒子在 PZT 压电陶瓷基体上的截面,可以看出,粒子与基体界面平直,基体几乎没有发生变形;图 1b 中观察到界面有细晶出现,

这可能是再结晶的开始;图 1c 中可清晰地看到 Cu 粒子撞击 Al 基体所形成的坑,并能观察到 Cu 粒子与 Al 基体坑界面几乎完全分离<sup>[28]</sup>。图 2 为采用 FIB 技术制备的 Ni 粒子/Al 基体(图 2b)和 Ni 粒子间(图 2c)的 TEM 样品,通过对样品的 TEM 观察,从而从实验角度证实了冷喷涂过程中的动态非晶和再结晶现象<sup>[29]</sup>。图 3 为采用 FIB 制备的低温超音速火焰喷涂纯 Ti 粒子的断面,该图清晰地展示了射流现象<sup>[30]</sup>。不过,由于 FIB/SEM 设备少、成本高等问题,目前只有澳大利亚<sup>[28]</sup>、韩国<sup>[29]</sup>与日本<sup>[30]</sup>的研究者有相关报道,中国尚无 FIB/SEM 设备可用。

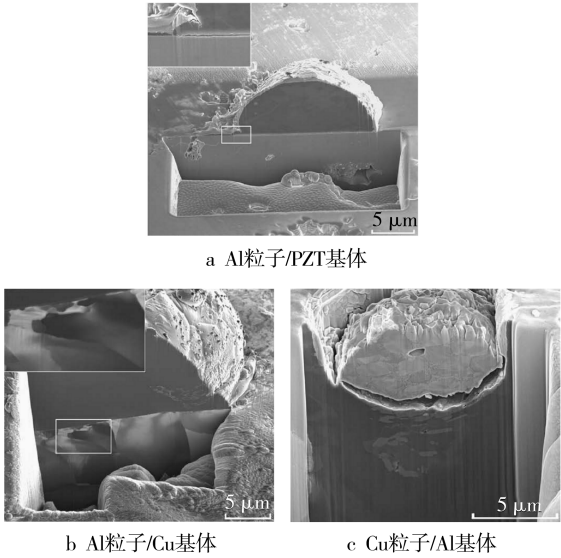


图 1 用 FIB/SEM 对不同基体上扁平粒子的观察<sup>[28]</sup>  
Fig. 1 Particle dissection observation for different bases with the FIB/SEM

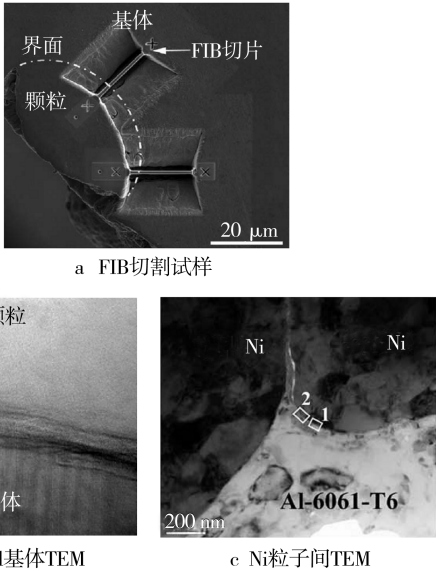


图 2 用 FIB 制备的 TEM 样品(Ni 粒子/Al 基体)<sup>[29]</sup>  
Fig. 2 TEM sample of Ni particle and the Al substrate by FIB

关于粒子的结合机理,除了上述从试验角度所取

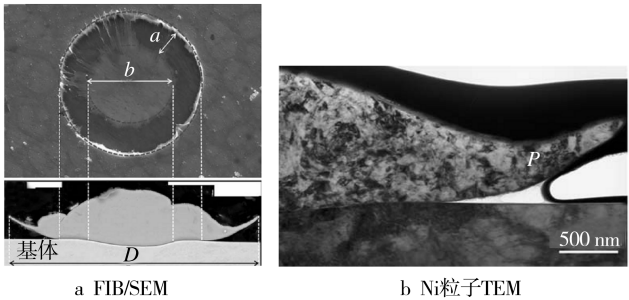


图 3 温热喷涂纯 Ti 粒子断面<sup>[30]</sup>  
Fig. 3 Cross-section of a deposited titanium particle by warm spraying

得突破性进展外,用数值模拟进行研究也有了重要的进步。2003 年,德国联邦武装大学的 Kreye 小组开始采取试验与数值模拟相结合的研究方法,他们最早报道了冷喷涂粒子的结合与碰撞界面的绝热剪切失稳相对应,并于 2006 年进一步明确了这一观点<sup>[31]</sup>,在国际上也得到了一定的认可。笔者多年来一直从事冷喷涂过程数值模拟的研究,尽管笔者早期也认同他们的观点,但后来通过计算证明,他们采用带网格的拉格朗日算法是错误的,所得的计算结果完全是由于网格过度畸变造成的,并不能与粒子的实际绝热剪切失稳联系起来,同时,粒子的临界速度与界面的绝热剪切失稳也不能直接关联,不能用拉格朗日法计算粒子的临界速度<sup>[32-35]</sup>。最新的研究表明,采用欧拉法(网格不变形,物质在网格中流动)可以避免输出结果的失真,从而揭示粒子的碰撞行为更为有效。但数值模拟尚有很多工作有待进行,比如多粒子碰撞模拟的涂层沉积过程、涂层残余应力的预测等等。

2.2.2 冷喷涂制备金属基复合材料

冷喷涂制备金属基复合材料,由于其独特的应用背景,也一直受到广泛的关注。采用冷喷涂法制备颗粒增强金属基复合材料,一方面可降低制造成本,另一方面还可能实现制造加工一体化生产。自从 2003 年 Eesley G L 等报道了冷喷涂法制备 Al-SiC 复合材料后<sup>[36]</sup>,每年国际会议和学术期刊都有不少关于冷喷涂制备复合材料的报道<sup>[37-45]</sup>。迄今的研究结果表明,冷喷涂已经成功制备出 SiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiN、金刚石、纳米碳管等增强的 Al 基复合材料以及 Cu 基、Ni 基复合材料<sup>[37-45]</sup>。国内从 2009 年起也开始出现一些用冷喷涂法制备复合材料的报道<sup>[13,44-45]</sup>,所制备涂层的组织致密,硬度显著提高。图 4 为笔者用冷喷涂法制备的 Al5356/TiN 复合材料的断面组织及磨损性能试验结果<sup>[40]</sup>,所得复合材料中,TiN 硬质颗粒分布均匀,摩擦因数比纯 Al 合金涂层低一半,磨损率下降了近 1 个数量级。

根据目前的报道,笔者认为,冷喷涂制备复合材料

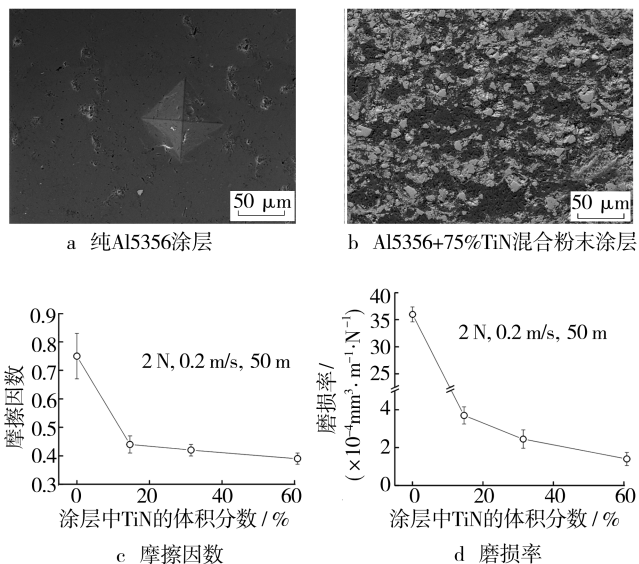


图4 Al5356/TiN复合材料的组织及磨损性能<sup>[40]</sup>

Fig. 4 Microstructure and wear performance of Al5356/TiN composites

尚存在一些问题:一是所制备材料的韧性较差;二是增强颗粒的粒度、分布等的有效控制尚需解决;三是增强相与金属基体间的界面结合问题。因此,目前除了采用简单机械混合的粉末进行喷涂外,在喷涂前先制备较好的复合材料粉末是一个比较好的方向,比如对预混粉末的球磨、二次造粒、团聚造粒等方法,当然喷涂后热处理也是一个调控组织与性能的途径。

### 3 结语

冷喷涂技术从它的历史起源到现在的广泛关注,都与其本身的优异特性分不开。相信在不久的将来,冷喷涂技术一定会广泛应用于航空航天、汽车制造、石油化工等工业各个领域。

#### [参考文献]

[1] 李文亚,李长久.冷喷涂特性[J].中国表面工程,2002(1): 12—16.  
 [2] 华兵,单爱党,魏仑,等.冷气动力喷涂涂层结合机理及其工艺研究进展[J].材料导报,2007,21(4): 80—83, 91.  
 [3] 周禹,李京龙,李文亚.冷喷涂技术的最新进展及其在航空航天领域的应用展望[J].航空制造技术,2009(5): 72—74.  
 [4] 李长久.中国冷喷涂研究进展[J].中国表面工程,2009,22(4): 5—14.  
 [5] Papyrin A, Kosarev V, Klinkov K, et al. Cold Spray Technology[M]. Amsterdam: Elsevier Science, 2006.  
 [6] Wang H R, Li W Y, Ma L, et al. Corrosion Behavior of

Cold Sprayed Titanium Protective Coating on 1Cr13 Substrate in Seawater[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(9/11): 5203—5206.  
 [7] Marrocco T, McCartney D G, Shipway P H. Comparison of the Microstructure of Cold Sprayed and Thermally Sprayed IN718 Coatings[C]//ITSC 2006: Science, Innovation, and Application. Seattle: Basil R M, 2006: 265—270.  
 [8] Li W Y, Guo X P, Verdy C, et al. Improvement of Microstructure and Property of Cold-Sprayed Cu-4at. %Cr-2at. %Nb Alloy by Heat Treatment[J]. Scripta Materialia, 2006, 55(4): 327—330.  
 [9] Raj S V, Barrett C, Karthikeyan J, et al. Comparison of the Cyclic Oxidation Behavior of Cold Sprayed CuCrAl-Coated and Uncoated GRCop-84 Substrates for Space Launch Vehicles[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(16/17): 7222—7234.  
 [10] Kim H J, Lee C H, Hwang S Y. Fabrication of WC-Co Coatings by Cold Spray Deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 191(2/3): 335—340.  
 [11] Li C J, Yang G J, Gao P H, et al. Characterization of Nanostructured WC-Co Deposited by Cold Spraying[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2007, 16(5/6): 1011—1020.  
 [12] Maev R G, Leshchynsky V. Air Gas Dynamic Spraying of Powder Mixtures: Theory and Application[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2006, 15(2): 198—205.  
 [13] 高培虎,杨冠军,李毅功,等.粉末结构对冷喷涂纳米结构WC-Co沉积行为的影响[J].中国表面工程,2009,22(5): 56—61.  
 [14] Ajdesztajn L, Jodoin B, Richer P, et al. Cold Gas Dynamic Spraying of Iron-base Amorphous Alloy[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2006, 15(4): 495—500.  
 [15] Yoon S, Kim H J, Lee C. Deposition Behavior of Bulk Amorphous NiTiZrSiSn According to the Kinetic and Thermal Energy Levels in the Kinetic Spraying Process[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(20/21): 6022—6029.  
 [16] Lee H Y, Jung S H, Lee S Y, et al. Fabrication of Cold Sprayed Al-intermetallic Compounds Coatings by Post Annealing[J]. Material Science Engineering A, 2006, 433(1/2): 139—143.  
 [17] Spencer K, Zhang M X. Heat Treatment of Cold Spray Coatings to Form Protective Intermetallic Layers[J]. Scripta Materialia, 2009, 61: 44—47.  
 [18] Han J H, Lee S W, Lee E A, et al. Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> Coatings Prepared by Cold Spray Process[J]. Material Science Forum, 2006, 510/511: 130—133.  
 [19] Xu Y, Hutchings I M. Cold Spray Deposition of Thermo-

- plastic Powder[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 3044—3050.
- [20] Marrocco T, Mc Cartney D G, Shipway P H, et al. Production of Titanium Deposits by Cold-gas Dynamic Spray; Numerical Modeling and Experimental Characterization[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2006, 15(2): 263—272.
- [21] 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.
- [22] Kroemmer W, Heinrich P. Cold Spraying—Potential and New Application Ideas[C]//ITSC 2006: Science, Innovation, and Application. Seattle: Basil R M, 2006: 175—178.
- [23] Obninsk Center for Powder Spraying[EB/OL]. (2010-01-31) <http://www.amazonit.ru/ocpn/eindex.html>.
- [24] Li W Y, Li C J. Optimal Design of a Novel Cold Spray Gun Nozzle at a Limited Space[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2005, 14(3): 391—396.
- [25] Jodoin B, Richer P, Bérubé G, et al. Pulsed-gas Dynamic Spraying Process Analysis, Development and Selected Coating Examples[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(16/17): 7544—7551.
- [26] Kulmala M, Vuoristo P. Influence of Process Conditions in Laser-assisted Low-pressure Cold Spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(18): 4503—4508.
- [27] Bray M, Cockburn A, O'Neill W. The Laser-assisted Cold Spray Process and Deposit Characterization[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(19): 2851—2857.
- [28] King P C, Zahiri S H, Jahedi M. Focused Ion Beam Micro-dissection of Cold-sprayed Particles[J]. Acta Materialia, 2008, 56: 5617—5626.
- [29] Xiong Y, Kang K, Bae G, et al. Dynamic Amorphization and Recrystallization of Metals in Kinetic Spray Process[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(19): 194101-1—194101-3.
- [30] Kim K H, Watanabe M, Kuroda S. Jetting-out Phenomenon Associated with Bonding of Warm-Sprayed Titanium Particles onto Steel Substrate[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2009, 8(4): 490—499.
- [31] Schmidt T, Gärtner F, Assadi H, et al. Development of a Generalized Parameter Window for Cold Spray Deposition[J]. Acta Materialia, 2006, 54(3): 729—742.
- [32] Li W Y, Liao H, Li C J, et al. On High Velocity Impact of Micro-sized Metallic Particles in Cold Spraying[J]. Applied Surface Science, 2006, 253(5): 2852—2862.
- [33] Li W Y, Zhang C, Li C J, et al. Modeling Aspects of High Velocity Impact of Particles in Cold Spraying by Explicit Finite Element Analysis[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2009, 18(5/6): 921—933.
- [34] Li W Y, Gao W. Some Aspects on 3-D Numerical Modeling of High Velocity Impact of Particles in Cold Spraying by Explicit Finite Element Analysis[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(18): 7878—7892.
- [35] Li W Y, Yin S, Wang X. Numerical Investigations of the Effect of Oblique Impact on Particle Deformation in Cold Spraying by the SPH Method[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(12): 3725—3734.
- [36] Eesley G L, Elmoursi A, Patel N. Thermal Properties of Kinetic Spray Al-SiC Metal Matrix Composite[J]. Journal of Materials Research, 2003, 18: 855—860.
- [37] Irissou E, Legoux J G, Arsenault B, et al. Investigation of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cold Spray Coating Formation and Properties[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2007, 16(5/6): 661—668.
- [38] Kim J S, Kwon Y S, Lomovsky O I, et al. Cold Spraying of in situ Produced TiB<sub>2</sub>-Cu Nanocomposite Powders[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67: 2292—2296.
- [39] Phani P S, Vishnukanthan V, Sundararajan G. Effect of Heat Treatment on Properties of Cold Sprayed Nanocrystalline Copper Alumina Coatings[J]. Acta Materialia, 2007, 55(14): 4741—4751.
- [40] Li W Y, Zhang G, Guo X P, et al. Characterizations of Cold-sprayed TiN Particle-reinforced Al Alloy-based Composites—from Structures to Tribological Behaviour[J]. Advanced Engineering Materials, 2007, 9(7): 577—583.
- [41] Bakshi S R, Singh V, Balani K, et al. Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Composite Coating via Cold Spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(21): 5162—5169.
- [42] Li W Y, Zhang G, Zhang C, et al. Effect of Ball Milling of Feedstock Powder on Microstructure and Properties of TiN Particle-reinforced Al Alloy-Based Composites Fabricated by Cold Spraying[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, 17(3): 316—322.
- [43] Li W Y, Zhang C, Liao H L, et al. Characterizations of Cold-sprayed Nickel-Alumina Composite Coating with Relatively Large Nickel-coated Alumina Powder[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(19): 4855—4860.
- [44] 王锋, 漆波, 陈清华, 等. 超音速冷喷涂 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层特性[J]. 材料导报, 2009, 23(6): 47—50.
- [45] Shen L, Kong L Y, Xiong T Y, et al. Preparation of TiAl<sub>3</sub>-Al Composite Coating by Cold Spraying[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19: 879—882.