

先进 冷喷涂技术 与应用

周香林 张济山 巫湘坤 编著



 **机械工业出版社**
CHINA MACHINE PRESS

先进冷喷涂技术与应用

周香林 张济山 巫湘坤 编著



机械工业出版社

目 录

前言

第1章 绪论	1
1.1 喷涂技术简述	1
1.2 冷喷涂技术的概念及特点	2
1.3 冷喷涂技术的产生及发展	6
1.4 冷喷涂技术的现状及应用前景	7
参考文献	10
第2章 冷喷涂设备	12
2.1 设备组成与结构	12
2.2 喷枪	12
2.2.1 喷枪内管形状设计	13
2.2.2 喷枪内管尺寸设计	16
2.2.3 喷枪系统结构	18
2.2.4 喷枪的改进与优化	19
2.3 送粉器	23
2.3.1 几种常用送粉器	23
2.3.2 对冷喷涂系统送粉器的要求	24
2.3.3 一种高压送粉器的设计	24
2.3.4 其他冷喷涂用送粉器	25
2.4 气体加热装置	26
2.5 高压气源	28
2.5.1 工作气体的选择	28
2.5.2 氮、氮混合气体的使用	29
2.5.3 高压气源的种类	30
2.5.4 气体循环装置	32
2.6 其他部件	32
2.6.1 持枪机械手及载物工作台	32

2.6.2 颗粒测速仪	34
2.6.3 喷涂室设置	35
2.7 系统种类与特点	36
2.7.1 实验室冷喷涂装置	36
2.7.2 高压固定式与低压便携式冷喷涂 系统	37
2.7.3 真空冷喷涂系统	46
2.7.4 脉冲气体冷喷涂技术	47
2.7.5 激光辅助冷喷涂技术	48
2.7.6 激波风洞冷喷涂技术	49
参考文献	51
第3章 气流与颗粒加速	57
3.1 气流模型	57
3.2 典型气体的加速效果	63
3.2.1 计算模型	64
3.2.2 氮和氮混合气体加速过程	64
3.2.3 He 含量对气体及颗粒速度的影响	66
3.2.4 He 含量对气体及颗粒温度的影响	67
3.2.5 气体流量分析	68
3.3 影响颗粒撞击速度的因素	69
3.3.1 气体性质	69
3.3.2 喷管结构	71
3.3.3 喷涂距离	72
3.3.4 送粉速率	73
3.3.5 颗粒特性	74
3.3.6 喷涂角度	75
参考文献	76
第4章 涂层形成机理	79
4.1 冷喷涂颗粒的沉积过程	79
4.2 涂层结合机制	81
4.3 临界沉积速度及影响因素	86
4.4 冲蚀速度与喷涂工艺带	89
4.5 高速碰撞问题的理论基础	90

4.5.1 材料状态方程	90
4.5.2 材料本构方程	91
4.6 有限元模拟结果与讨论	92
4.6.1 单颗粒撞击行为模拟研究	92
4.6.2 多颗粒碰撞基板的数值模拟	128
4.6.3 反弹现象及相关研究	134
4.6.4 冷喷涂过程中的能量变化研究	145
4.7 颗粒沉积及涂层生长的分子动力学模拟	155
4.8 冷喷涂层界面特征的实验研究	155
4.8.1 界面熔化与中间相形成	155
4.8.2 射流与表层破碎	156
4.8.3 动态再结晶与非晶化	157
4.8.4 界面材料混合	160
4.8.5 颗粒夯实作用	161
参考文献	162
第5章 涂层及基体材料	170
5.1 涂层材料	170
5.1.1 金属涂层材料	171
5.1.2 非金属涂层材料	172
5.1.3 复合涂层材料	174
5.1.4 新型涂层材料	176
5.2 基体材料	199
5.2.1 金属基体材料	199
5.2.2 非金属基体材料	201
5.2.3 非金属表面冷喷涂金属化技术 探讨	205
参考文献	211
第6章 冷喷涂技术的应用	221
6.1 防腐涂层	222
6.2 耐高温涂层	225
6.3 耐磨涂层	228
6.4 导电及导热涂层	228
6.5 抗菌涂层及光催化涂层	230

6.6 生物医用涂层	233
6.7 喷涂成形	241
6.8 表面修复	242
参考文献	244

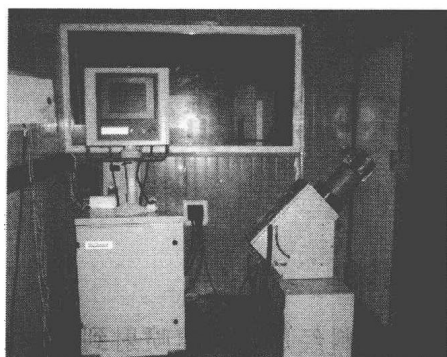
第1章 绪 论

1.1 喷涂技术简述

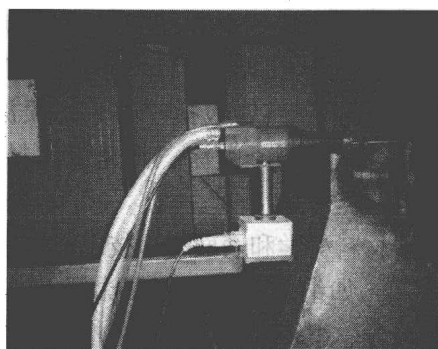
喷涂是把某种材料经加热加速喷射到工件表面上形成涂层,以获得某种需要性能的材料表面改性与强化技术。最早发展起来的是热喷涂技术,喷涂材料被高温热源加热呈熔融态并被加速沉积到工件表面。根据喷涂材料、加热加速方式及程度等的不同有很多的分类。具体包括^[1]:火焰喷涂、(超声速)电弧喷涂、(超声速)等离子喷涂、高速氧燃料喷涂、爆炸喷涂等。

近年来,随着材料科学和表面工程技术的快速发展,涌现出许多新型材料涂层,如纳米涂层、非晶涂层及其他特种功能涂层。由于对涂层成分、组织均匀性和稳定性的要求不断提高,需要喷涂设备在保证喷涂材料高速喷射、致密沉积、良好结合的同时尽量降低加热温度,以减少喷涂材料的氧化、烧损、相变、晶粒粗化等现象发生。因此,在现有高速氧燃料喷涂(High Velocity Oxygen Fuel, HVOF)基础上又出现了高速空气燃料喷涂(High Velocity Air Fuel, HVOF)。后者以空气作助燃剂,喷涂速度与前者相同,但喷涂温度下限降至1000℃,同时以空气取代氧气作助燃剂,使生产成本大幅度降低。图1-1为高速空气燃料喷涂系统(HVOF)。

与HVOF技术一样,新型涂层材料的不断产生和引入以及新时期工业生产节约材料资源、节省能量消耗、降低污染排放的要求,促使喷涂装备专门化程度不断提高,这是冷喷涂技术产生和发展的主要动力。



a)



b)

图 1-1 高速空气燃料喷涂系统

a) 控制系统 b) 喷枪系统

1.2 冷喷涂技术的概念及特点

冷喷涂亦称为冷气体动力喷涂 (Cold Gas Dynamic Spray, CGDS), 它是以压缩气体 (氮气、氦气、空气或混合气体等) 作为加速介质, 带动金属颗粒在固态下以极高的速度碰撞基板, 使颗粒发生强烈的塑性变形而沉积形成涂层的一种新型喷涂技术, 冷喷涂技术原理如图 1-2 所示。

因此冷喷涂是一种完全基于气动力学原理的喷涂技术。高压气体通过熔岩缩放管加速, 产生超声速流动成为加速气体 (也

称为工作气体)，同时粉末颗粒通过送粉气体（也称为运载气体）送入高速加速气流中形成超声速气-固两相流，使颗粒在完全固态下高速撞击工件表面，通过颗粒强烈的塑性变形而沉积形成涂层。

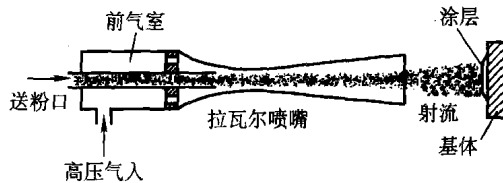


图 1-2 冷喷涂技术原理

注：该图取自参考文献 [2]。

可见，冷喷涂与热喷涂最大的区别是颗粒加热程度不同导致其撞击工件表面之前的状态不同：冷喷涂过程中为了达到气流的速度和对颗粒的加速效果，有时也对加速气体进行预热处理，但这种预热温度较低，一般在 $0 \sim 600^{\circ}\text{C}$ ，粉末颗粒仍保持固体状态；而热喷涂过程中颗粒被加热到了熔融状态。由于颗粒加热程度与状态的不同，其在基板上的沉积行为和涂层形成机理也存在本质区别：热喷涂颗粒的沉积主要伴随熔滴的撞击、焊合、冷却、凝固、相变等冶金过程^[3]；冷喷涂则主要是固态颗粒在极高应力、应变和应变速率条件下通过“绝热剪切失稳”引起的塑性流变、塑性变形等机械过程。宏观上，冷喷涂高速飞行颗粒撞击基体后，是形成涂层还是对基体产生喷丸或冲蚀作用，或是对基体产生穿孔效应即有效沉积，取决于颗粒撞击基体前的速度。对于一定材料，存在一个“临界速度”，只有当颗粒速度大于该速度时，颗粒碰撞后才能沉积于基体表面形成涂层^[4,5]。有关冷喷涂颗粒沉积行为和涂层形成机理等方面内容，后面将有专门章节进行详细讨论。冷喷涂与几种热喷涂技术的喷涂温度与速度比较如图 1-3 所示。

冷喷涂技术的特点表现为它与热喷涂技术对颗粒加热方式、加热程度不同，使颗粒撞击工件表面之前的状态不同，进而引起

颗粒沉积行为和涂层形成机制的改变，最终导致冷喷涂层独特的组织和性能。这也正体现了材料科学与工程中“制备工艺—组织—性能”三者的内在联系。

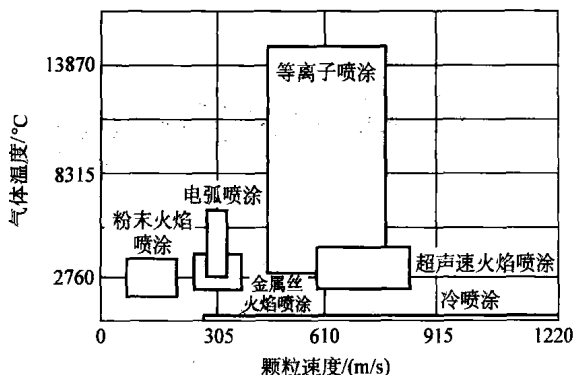


图 1-3 冷喷涂与几种热喷涂技术的喷涂温度与速度比较

注：该图取自参考文献 [6]。

如前所述，冷喷涂是一种完全基于气体动力学原理的喷涂技术。颗粒加热温度低，仍然保持固态，固态颗粒在极高应力、应变和应变速率条件下通过“绝热剪切失稳”引起的塑性流变或者通过剧烈塑性变形等机械过程实现在工件表面上的沉积。因此喷涂过程中颗粒不易发生氧化、烧损、相变、组织变化等现象。涂层的残余应力主要为压应力，喷涂效率高，可制备厚涂层甚至块体材料。基于上述特点，该技术在制备、发展新型材料涂层如纳米、非晶材料等热敏感材料涂层方面具有明显优势，而且能源消耗低、材料资源可回收利用、无环境污染，是一种绿色喷涂技术。

相对热喷涂方法而言，总结出冷喷涂具有如下一些优点^[2,5,7,9]：

- 1) 喷涂速率高，可达 3kg/h；沉积效率高，可达 80%。
- 2) 涂层的化学成分以及显微组织结构可与原材料保持一致，基本上不存在氧化、合金成分烧损、晶粒长大等现象，可以

喷涂热敏感材料和活性金属及高分子材料,适用于非晶、纳米晶涂层的制备。

3) 可以用不同物理化学性质的粉末机械混合制备复合材料涂层。

4) 对基体热影响小,晶粒生长速度极慢(有可能维持纳米组织结构),接近锻造组织(比传统涂层的硬度高),具有稳定的相结构和化学成分,基本不需要遮蔽,喷涂损失小,喷束宽度可调至 $<3\text{mm}$ 。

5) 涂层外形与基体表面形貌保持一致,可达高等级表面粗糙度,喷涂距离极短。

6) 涂层的残余应力较低,且均为压应力,降低了对涂层厚度的限制。

7) 冷喷涂涂层结合强度较高,可达到 100MPa 以上,完全能够满足航空、航天等领域强负荷和长寿命的要求。

8) 涂层致密,气孔少,致密度可达 98% ,可制备高热导率、高电导率涂层。冷喷涂纯铜涂层的电导率为 90% ,火焰喷涂涂层和HVOF喷涂涂层的电导率 $<50\%$ 。

9) 涂层氧化物含量低,冷喷涂氧化物含量(质量分数)仅为 0.2% ,粉末火焰喷涂的氧化物含量、HVOF喷涂氧化物含量(质量分数)分别为 1.1% 和 0.5% 。

10) 冷喷涂对环境基本无污染,喷涂飞溅的粉末可以回收再利用。

11) 操作简便、安全,无热辐射。

当然,它也有如下不足之处:

1) 有时需要用氦气才能制备高质量的涂层。当喷涂铁基、钢基、镍基或者高温合金时也必须使用氦气,致使费用提高。

2) 颗粒有效沉积以及稳定的高质量涂层的制备很大程度上依赖于颗粒与基板材料的特性。

冷喷涂所展现的优点远远大于其不足之处,先进的氦气循环装置^[10]以及低压状态下的喷枪下游粉末注入法^[11]的出现,都表

明业界根据应用需要已致力于这些缺点的改进研究。

1.3 冷喷涂技术的产生及发展

冷喷涂技术是近 20 年来发展起来的一种新型的表面涂层技术。20 世纪 80 年代中后期, 前苏联科学院西伯利亚分院的理论与应用力学研究所 (Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Russian Academy of Science in Novosibirsk) 的研究人员 A. N. Papyrin 及其同事在用示踪粒子进行超声速风洞试验时发现, 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, 由此在 1990 年提出冷喷涂概念, 发表了第一篇关于冷喷涂的论文^[12], 申请了第一个冷喷涂专利^[13]。随后, 他们对多种金属及合金颗粒在不同材料工件表面进行了冷喷涂试验并成功实现了沉积, 从而为冷喷涂由理论变为现实奠定了基础。

俄罗斯科学家在冷喷涂领域奠基性工作的影响不断扩大, 得到了美国同行的高度重视。1994 年冷喷涂技术的发明者 A. N. Papyrin 等来到了美国, 与美国同行合作获得了政府和企业的支持, 由福特汽车公司 (Ford Motor), 通用汽车公司 (General Motor), General Electric-Aircraft Engines 和 Pratt & Whitney Division of United Technologies 等几家知名企业联合组建了专门的冷喷涂研究室。在此基础上对冷喷涂技术进一步完善, 于同年取得美国专利, 1995 年取得了欧洲专利。同时, 1995 年、1996 年、1997 年在美国召开的全美国国际热喷涂会议上开始有冷喷涂方面的研究成果发表^[14-16], 2000 年在加拿大召开的国际热喷涂会议上首次组织了专门的讨论会, 2001 年德国 HVOF 专题会议和 2002 年美国国际热喷涂大会进一步确立冷喷涂成为喷涂领域的重要分支。自此以后, 冷喷涂成为研究热点, 国际期刊及相关会议上已有大量的研究成果发表, 这些成果包含了气流模拟、工艺优化与设备改进, 结合机理研究, 新型涂层材料研制, 应用领域拓展等广泛内容。目前中国、美国、德国、加拿大、日本、法

国、韩国、澳大利亚等国家的一些大学和科研机构已经开展冷喷涂技术研究,而且德国、美国、韩国等已有冷喷涂设备制造公司并且出售商用冷喷涂装备。

1.4 冷喷涂技术的现状及应用前景^[17]

俄罗斯是最早提出冷喷涂概念的国家,并进行了相关理论和实验研究,申请了专利。他们建立了二维气体的动态模型;探讨了气体流量、热量和动量转移到颗粒的过程;考察了颗粒撞击和变形行为;分析了涂层显微组织结构特点;尝试了多种金属材料涂层的制备;进行了相关的应用研究。同时开发了多种低成本的冷喷涂系统,如 Rus Sonic、Tev Tech、Dymet 等。

在美国,主要的研究单位有 Sandia 国家实验室、Pennsylvania 大学和 ASB 工业公司等。早期由 Papyrin 引入的冷喷涂技术主要是在企业联合体 (CRADA) 资助下进行研究开发的,政府资助相对较少。后来,ASB Industries 又组织 NASA GRC、Pratt & Whitney 以及很多航空企业进行了航空航天领域中的应用研究。目前,ASB Industries 已经成功地将冷喷涂技术推广到实际工程的应用中,仅在航空航天工业领域就有数项实际应用,并且大多数都拥有专利。另外,美国材料学会热喷涂专业委员会 (ASMTSS) 也成功举办了 3 次冷喷涂专题会议。美国 Inovati 公司也推出了动能金属化 (KINETIC METALLIZATION) 系统 (KMCDs 系列),该系统的主要特点是通过特殊设计的直通喷嘴,采用低压 ($<1\text{MPa}$) He 实现金属陶瓷 (如 WC-Co) 涂层的制备。

加拿大国家研究理事会 (NRC) 的 Christian Moreau 博士将冷喷涂技术结合到热喷涂设备中,在进行一些特征性实验的同时组建了工业协作团队开发其在航空航天领域的应用。温莎大学的 Roman Maev 自主开发了低成本的冷喷涂系统,比较适合制备 MMC (Metallic Matrix Composite, 金属基复合材料) 涂层。Daimler Chrysler 公司则将研究主要集中在开发汽车用防腐涂层上。目

前,有一些设备已经商品化。

德国有很多研究机构从事冷喷涂研究,包括德国联邦武装大学、汉堡大学、欧洲航空航天研究所(EADS)、Ottobrunn公司(和亚琛工业大学合作)、Linde公司、慕尼黑CGT公司(Cold Gas Technology)。德国联邦武装大学和汉堡大学组建了一个十几位科学家的团队,进行了冷喷涂技术各个方面的研究,包括理论、建模、设计开发喷嘴、涂层的制备和表征、开发涂层的应用等。另外,德国联邦武装大学在与Linde Gas公司等合作,成立了冷气技术公司(Cold Gas Technology, CGT),出售商品化冷喷涂系统。如早期开发的Kinetic-3000型计算机控制冷喷涂系统,已在国际上得到认可。此后CGT公司又推出了改进的Kinetic-4000型冷喷涂系统,该系统一方面可以实现送粉气体的预热,提高颗粒的温度与变形能力,从而进一步提高涂层质量,提高生产效率;另一方面可实现难喷涂材料(如金属陶瓷)的涂层制备^[18]。

法国的原子能委员会和巴黎矿业大学在政府的资助下从事冷喷涂的研究,同时装备了CGT的冷喷涂系统以满足商业生产需求。2006年,在巴黎矿业大学成立了一个冷喷涂俱乐部(Cold Spray Club),每年召开研讨会,交流冷喷涂技术的研究与应用进展。法国Lermmps实验室基于喷嘴优化设计开发出的内孔冷喷涂系统,也可以制备出高质量涂层。

英国Yazaki汽车配件公司是最先开始冷喷涂应用研究的单位之一,他们已经开发了铜线束在汽车电子上的应用;诺丁汉大学有一个大型的冷喷涂项目;Oxygen公司和剑桥大学合作研究氮气的回收再利用,已经在剑桥大学设计并建造了一个冷喷涂系统。William O'Neil研究小组得到了一大笔经费支持,研究冷喷涂在近净成形和工具制造中的应用。

在亚洲及太平洋地区,澳大利亚的科学理事会和工业研究组织(CSIRO)建立了一个装备精良的冷喷涂实验室,并为澳大利亚企业提供这一技术的最前沿应用。该团队建立于2003年,由

Mahnaz Jahedi 博士任技术领导, 装备了一台德国 CGT 公司的 Kinetic-3000 型冷喷涂系统。

韩国也在政府资助下成立了冷喷涂国家实验室。韩国 Taekwang Technology 有限公司通过改进 Kinetic-3000 系统, 推出了 DPD-2004 计算机控制冷喷涂系统, 该系统加入了送粉气的加热器, 从而实现了难喷涂材料 (如 WC-Co) 涂层的制备。目前汉阳大学已经有多篇关于冷喷涂制备非晶合金涂层的报道。

在日本, Shinshu 大学最早开展了冷喷涂技术研究, 相关工作包括理论和实验两个方面; 接着, 国立材料科学研究所等单位也加入到研究队伍中; 2004 年, 成立了由大学、研究机构、工业部门共同组成的协会组织致力于冷喷涂技术研发; 一些企业如 Toyota 汽车和 Nippon 钢铁已经协商装备冷喷涂设备进行工业化应用, 目前已经将冷喷涂高性能导电涂层应用于电子工业。

近几年来, 国内一些大学和科研机构也对冷喷涂技术进行了深入的研究, 并取得了一定的成果。国内较早从事冷喷涂技术研究的机构主要有西安交通大学、中科院金属研究所、大连理工大学。其他一些机构也开始从事冷喷涂技术的研究与开发工作, 如宝山钢铁股份有限公司技术中心前沿技术研究所、哈尔滨焊接研究所、七二五所 (青岛)、北京科技大学、沈阳工业大学、重庆大学、中国海洋大学等。研究内容覆盖了气流模拟、工艺及装备优化、结合机理、新型涂层材料研制、应用领域拓展等众多方面。

冷喷涂主要用于喷涂具有一定塑性的材料, 比如纯金属、金属合金、塑料以及复合材料等。特别是由于粒子加热温度低, 基本无氧化作用, 尤其适用于一些温度敏感性材料 (如纳米材料、非晶材料等)、易氧化材料 (如铝、铜、钛等) 和易相变材料 (如碳基复合材料等) 的涂层制备。另外冷喷涂还可以制备功能涂层, 例如: 耐腐蚀、抗高温氧化涂层; 耐磨损与固体润滑减磨涂层; 导体上喷涂绝缘涂层或绝缘体, 或者低导电金属上喷涂高导电涂层; 表面改性梯度涂层; 多层功能涂层; 有机高分子涂层

和热塑性树脂涂层。

在国内外学者的共同努力下,目前冷喷涂技术已经在通用机械制造行业、航空航天工业、造船工业、农业机械、汽车工业和电器工程与仪表制造行业等领域崭露头角,在生产和修复许多工业零部件,如涡轮盘、活塞、气缸、阀门、环件、轴承、泵零件、套管、轴以及密封件等方面具有应用潜力,还有希望用于快速成形,直接生产零部件。

参 考 文 献

- [1] 徐滨士,李长久,刘世参,等.表面工程与热喷涂技术及其发展[J].中国表面工程,1998,18(01):3-9.
- [2] 李文亚,李长久.冷喷涂特性[J].中国表面工程,2002,54(01):12-16.
- [3] 徐滨士.热喷涂技术的现状和发展[J].中国表面工程,1991(01):1-27.
- [4] Assadi H, Gartner F, Stoltenhoff T, et al. Bonding mechanism in cold gas spraying[J]. Acta Materialia, 2003, 51(15): 4379-4394.
- [5] Stoltenhoff T, Kreye H, Richter H J. An analysis of the cold spray process and its coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2002, 11(4): 542-550.
- [6] 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(05):267-269.
- [7] Kreye H, Stoltenhoff T. Cold spraying: a Study of Process and coating characteristics; Thermal Spray Surface Engineering via Applied Research: Proceedings of the 1st International Thermal Spray Conference, 2000, Montreal, Canada [C]. ASM International, Materials Park, OH United States, 2000.
- [8] Papyrin A. Cold spray technology[J]. Advanced Materials and Processes, 2001, 159(9): 49-51.
- [9] 熊天英.国内外冷喷涂领域的最新进展[J].机械工人热加工,2003(09):10-12.
- [10] Pattison J, Celotto S, Morgan R, et al. Cold gas dynamic manufactur-

- ing: A non-thermal approach to freeform fabrication [J]. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2007, 47 (3-4): 627-634.
- [11] Maev R G, Leshchynsky V. Introduction to Low Pressure Gas Dynamic Spray [M]. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [12] 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.
- [13] Alkhimov A P, Kosarev V F, Nesterovich N I, et al. Method of applying coatings: Russian, 1618778 [P]. 1990-09-08.
- [14] Alkhimov A P, K S V K. Gas-dynamic spraying study of a plane supersonic two-phase [J]. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 1997, 38 (2): 324-330.
- [15] McCune R C, Donlon W T, Cartwright E L, et al. Characterization of copper and steel coatings made by the cold gas-dynamic spray method: Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems, 1996 [C]. ASM International Materials Park, OH, United States, 1996.
- [16] McCune R C, Papyrin A N, Hall J N, et al. An exploration of the cold gas-dynamic spray method for several materials systems: Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference, Houston, Tex., 1995 [C]. ASM International Materials Park, OH, United States, 1995.
- [17] Karthikeyan J. Cold Spray Technology: International Status and USA Efforts [R]. ASB Industries Inc., 2004.
- [18] Hoell H, Richter P, Ampfing D. KINETIKS 4000-new perspective with cold spraying: International Thermal Spray Conference and Exposition, 2008 [C]. Maastricht, Netherlands, 2008.