

冷喷涂技术分析及其应用

Research Progress and Application of Cold Spray Technology

李登峰

Dengfeng Li

阳江核电有限公司 中国·广东 阳江 529941

Yangjiang Nuclear Power Co., Ltd., Yangjiang, Guangdong, 529941, China

摘要: 冷喷涂技术作为一种喷涂新技术, 相较传统热喷涂技术有许多优势, 如喷涂温度低、孔隙率低, 在喷涂过程中不易发生氧化、相变等现象。目前, 冷喷涂的研究还不够完善, 涂层结合机理尚未统一, 论文从物体碰撞的力学效应对喷涂机理尝试解释, 为实现涂层组织和性能的可调可控提供一些依据, 结合现场对冷喷涂技术的应用前景进行了展望。

Abstract: Cold spray (CS), as a new coating technique, has many advantages over traditional thermal spraying technology, such as low spraying temperature, low porosity, an unlikely occurrence of oxidation and phase change in the spraying process. At present, the research of cold spraying is not perfect enough, the coating combined with machine burial has not been unified, this paper tries to explain the spraying mechanism from the mechanical effect of object collision, to provide some basis for realizing the adjustable and controllable coating structure and performance, the application prospects of cold spraying technology were discussed based on on-site observations.

关键词: 冷喷涂; 结合机理; 碰撞; 塑性

Keywords: cold spray; bonding mechanism; collision; plasticity

DOI: 10.12346/peti.v5i4.8843

1 冷喷涂简述

喷涂是为获得工件表面的某种性能, 把喷涂材料经加热(或不加热)加压喷射到工件表面上形成涂层一种制造维修工艺。最初工艺中喷涂材料被加热到熔融态, 温度较高, 后期又产生低温下, 喷涂材料呈现固态的新喷涂工艺, 相对于前一种喷涂工艺, 将后一种工艺定义为冷喷涂工艺。

20 世纪 80 年代中期, 苏联科学家在进行超声速风洞试验过程中, 发现在固—气二相流体与其中固体模型表面相互作用时, 相对于气体流体速度的变化, 气相流中的固体粒子会在固体表面产生不同的沉积效果。当气体中固体颗粒达到一定速度后, 固体颗粒就与模型粘连在一起, 形成层类似日常的喷涂层, 冷喷涂的概念因此提出。一些大学和研究所开展了冷喷涂技术研究, 获得了大量试验数据, 形成了一些理论和冷喷涂工艺。随着冷喷涂技术的研究与发展, 其应用范围正在由军方向民间不断扩散, 目前正在快速扩展期。对电

厂来说, 对设备零部件的局部维修要求快速、方便、多样的要求, 使冷喷涂技术已进入电厂维修领域。

2 冷喷涂原理

冷喷涂是一种基于气体动力学的材料固态颗粒沉积技术。冷喷涂原理如图 1 所示。冷喷涂设备主要有供气模块、送粉模块、加热模块、喷枪模块和控制模块组成。关注的主要参数有气体种类、进气压力、进气温度、加热温度、喷涂速度、喷涂材料种类。

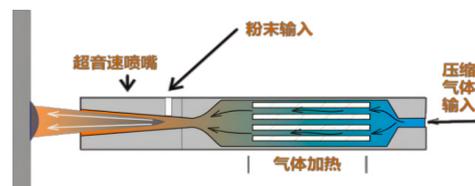


图 1 冷喷涂系统工作原理图

【作者简介】李登峰(1973-), 男, 中国安徽芜湖人, 本科, 工程师, 从事核电机械设备管理及维修研究。

冷喷涂过程中, 预热的高压气流携带微米尺度的粉末颗粒(一般为5~50 μm), 喷涂距离5~50mm, 经拉伐尔(Laval)喷管加速后, 一般速度为2~4倍马赫数, 喷涂颗粒与基材表面高速碰撞发生塑性变形结合^[1]。当颗粒的撞击速度达到一定的速度值时(根据喷涂颗粒和基体不同而不同, 一般为300~1200m/s)。低于该速度值时, 喷涂颗粒则在基板产生弹性变形, 发生弹性碰撞, 无法沉积; 速度高于该速度值时, 喷涂颗粒则在基板产生塑性变形, 发生塑性碰撞的颗粒才能实现沉积。区别于热喷涂过程中颗粒呈熔融状态, 即液体沉积在固体上, 冷喷涂过程中颗粒的沉积更多依赖于其速度, 喷涂颗粒保持固体状态沉积在固体基体上。对于一定的喷涂颗粒与基体材料存在一个定值速度, 其值约为500~600m/s左右, 通过提高气体温度的提高可以提高喷涂颗粒的撞击速度, 从而提高喷涂涂层结合强度; 通过提高气体的压力和喷嘴尺寸, 可提高喷涂效率。不同金属粉末具有不同临界速度。例如, 铁为620~640m/s; 铜为560~580m/s; 铝为680~700m/s。

3 冷喷涂的特点

与增材制造和热喷涂技术相比, 冷喷涂颗粒与基体喷涂结合时在低温状态, 只发生塑性变形, 没有发生相变, 喷涂颗粒与基体的结合机械性能优良, 综合冷喷涂的技术特点如下:

①喷涂温度低。冷喷涂过程中, 喷涂温度远低于喷涂材料的熔点, 对喷涂材料无明显热影响。同时, 冷喷涂对基体的热影响也很小, 基体材料的选择范围广泛, 可以实现不同种材料的良好结合。

②涂层结合强度高。由于冷喷涂的颗粒以高速撞击而产生强烈塑性变形形成涂层, 后续的喷涂颗粒对已沉积涂层产生冲击作用, 消除了结合位的气穴, 因此孔隙率较低, 因结合面积增大, 故结合强度可达到100MPa以上。

③沉积效率高。当金属粉末粒子速度超过其临界速度后, 随着速度的增加, 喷涂颗粒塑性变形增大, 沉积效率增加。在控制喷涂角度在10°偏差以内, 喷涂效率最高可以达到80%以上。且粉末可以回收利用, 喷涂气体可使用压缩空, 降低了使用成本, 增加了经济效益。

④可制备复合涂层。冷喷涂可以喷涂不同物理化学性质的机械混合粉末制备复合材料涂层。

⑤涂层内部为压应力。喷涂涂层由于碰撞, 内部为压应力, 结构致密, 具有较高的结合力, 可形成较厚的涂层。

4 涂层结合机理

冷喷涂涂层的结合机理具有重要的理论意义, 可以指导对冷喷涂工艺参数进行优化以便获得预期的冷喷涂涂层。

4.1 基于试验的典型结合机理

通过公开资料可知, 冷喷涂涂层结合机理主要有三种理论, 即材料射流、绝热剪切失稳和表面氧化膜破碎^[2]。这三

种理论的共同点均认为大的塑性变形是构成冷喷涂颗粒间结合的原因。不同点为绝热剪切失稳的理论为喷涂过程中应力基本不变, 冲击面大塑性变形, 动能转变为热能产生温升, 塑性强度降低而结合; 而材料射流形成的理论来源于试验的实际观察的试验现象; 表面氧化膜破碎是喷涂材料表面氧化层强度高, 塑性低, 冲击破碎后内部基体接触而结合。

目前, 绝热剪切失稳而使喷涂层结合是最主流的冷喷涂涂层结合理论。在喷涂过程中, 撞击会使喷涂颗粒和基体晶粒产生塑性变形, 喷涂颗粒的动能转化为热能, 因喷涂时间极短, 并认为是绝热过程。该理论很好地解释了冷喷涂工艺中涂层结合现象。

4.2 基于碰撞力学的结合机理

冷喷涂由于温度低, 在整个过程中, 喷涂材料微粒和基材温度远低于熔点, 喷涂材料微粒在固态与基体发生高速撞击。根据碰撞时产生的冲击应力与材料本身强度之间关系, 将出现以下几种效应:

①当碰撞产生的冲击应力小于碰撞物强度时, 喷涂材料微粒与基体发生弹性变形, 喷涂材料微粒的动能转化为弹性势能, 在弹性势能的作用下, 喷涂微粒反弹脱离基体。该现象为弹性碰撞效应。

②当碰撞产生的冲击应力高于碰撞物塑性强度时, 喷涂材料微粒与基体发生塑性变形, 喷涂材料微粒的动能一部分转化为弹性势能, 另一部分转化为对喷涂材料微粒与基体做功, 使碰撞接触面微观不平度将变小或消失, 距离足够近时原子间发生的作用且能克服弹性势能的作用, 展现为喷涂材料微粒与基体粘连在一起形成涂层。该现象为塑性碰撞效应。

③当碰撞产生的冲击应力高于碰撞物脆性碰撞物强度时, 喷涂材料微粒的动能一部分转化为弹性势能, 另一部分转化为对喷涂材料微粒与基体做功, 展现为喷涂材料微粒与基体至少有一方发生破碎。该现象为脆性碰撞效应。

综上所述, 两碰撞物发生碰撞后, 根据碰撞速度和碰撞物机械性能, 后果将展现为弹性反射、粘连、嵌入、穿孔、分解一种或几种现象。为了得到冷喷涂涂层, 就需将碰撞的冲击应力控制在材料的屈服强度和拉伸或断裂强度, 使喷涂材料微粒与基体发生粘连。

金属强度与位错关系, 当金属为多晶体时, 位错多, 其实际强度较低, 当金属为单晶体时, 位错少, 其实际强度接近理论强度, 其强度较高。一般金属的理论强度为剪切强度的十分之一, 钢的剪切强度一般为80GPa, 实际钢材的晶粒大小1~100 μm 之间, 冷喷涂材料的微粒大小为5~50 μm , 在尺度上与钢材晶粒大小基本一致, 在此尺度范围内碰撞, 是金属单晶体之间发生碰撞, 碰撞分析时应采用金属的理论强度, 论文采用钢的理论强度为8000MPa进行分析。

当金属发生碰撞时, 其碰撞接触面冲击应力可用以下公式计算:

$$P = \rho \times C \times \Delta V$$

$$C = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

式中：P——冲击应力；

C——材料中波传播速度；

E——材料的弹性模量；

ρ ——碰撞材料的密度；

ΔV ——碰撞材料碰撞前后速度改变量。

因检修现场对钢进行冷喷涂最为常见，现以钢为例进行力学推理。当物体发生碰撞时，会在瞬时产生冲击应力。钢的弹性模量E为 $210 \times 10^9 \text{Pa}$ ，密度 ρ 为 $7.8 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ ，音速C为5188m/s，取冷喷涂常用喷涂速度为600m/s，为简化计算，假设喷涂材料与基体为同种材料，可知碰撞时速度改变量为(ΔV)300m/s，计算出碰撞时冲击应力为 $1.4 \times 10^4 \text{MPa}$ ，大于钢材的理论强度。故钢材发生塑性碰撞效应，从而发生喷涂材料与基体粘连形成涂层。

4.3 冷喷涂的结合方式

不同材料在不同的冷喷涂工艺下有不同的涂层结合方式。根据目前的研究进展，冷喷涂涂层的结合方式有以下几种^[2]：

①机械结合。喷涂颗粒与基体在晶粒大小尺度下，结合面微观不平，碰撞后发生塑性变形，形成机械互锁结构，使喷涂颗粒和基体互相产生机械结合。

②物理结合。喷涂颗粒与基体高速碰撞产生碰撞应力，高于塑性强度时，喷涂颗粒与基体距离足够近，产生冷焊现象，互相粘连为一体形成物理结合，当喷涂颗粒和基体都能发生塑性变形更有利于物理结合。

③冶金结合。喷涂颗粒与基体高速碰撞时发生塑性变形，一部分动能转化为热能，当喷涂颗粒或基体熔点较低时，局部温度在瞬时可以达到材料的熔点，从而使界面形成冶金结合，其发生在喷涂颗粒间、涂层—金属界面处。冶金结合通常可以提供较高的结合强度。

5 冷喷涂的应用

冷喷涂由于加热温度低，相对热喷涂不存在氧化、相变、组织变化等现象。具有喷涂效率高、可喷涂热敏材料、涂层残余应力低、对环境基本无污染、操作安全简单等优点。目前，冷喷涂已在汽车、航天等多个领域实现了初步的应用。综合来看，冷喷涂应用主要包括^[2]：

①零部件表面修复。冷喷涂效率高，涂层结合强度可达到100MPa以上，且操作简单方便。市场上已有便携式冷喷涂设备，可在设备现场对零部件进行快速修复。现场出现的设备磨损、腐蚀坑、划伤、磕碰伤，使用冷喷涂设备可对现场小缺陷进行修复，尤其对大型设备的局部损伤的修复更具优势。

②功能涂层制备。冷喷涂作为能够实现材料表面改性或增强的有效技术，在功能性涂层制备方面具有广泛的应用前景。采用冷喷涂技术既可以制备导电、导热、防腐、耐磨等常规保护层、生物医用涂层等特殊功能的涂层。

③金属增材制造。固态低温沉积的特性使冷喷涂固态增材技术在多金属复合构件增材制造方面具有高能束增材技术无可比拟的优势。电厂设备众多，因成本原因一些故障率低的设备缺少备件贮存，而冷喷涂由于使用方便，现场可对这些设备零部件的损坏进行喷涂增厚修复，可快速恢复设备功能。

由于冷喷涂是将喷涂材料颗粒通过高速碰撞产生剧烈形变形成的沉积体，喷涂层材料强度升高、塑性降低，因而限制一些场合的应用。对喷涂层塑性要求较高的场合，可通过复合其他的加工制造工艺来提高喷涂层塑性。目前与冷喷涂复合的制造加工工艺有激光辅助制造、热处理、热轧和热等静压、搅拌摩擦加工等^[3]。

得益于先行者对冷喷涂工艺的研究，一般常用冷喷涂工艺参数都能从文献中得到参考，但都需结合实际情况进行参数调整。结合现场对低压冷喷涂设备的使用经验，由于送粉模块接口在喷枪缩颈之后，需调整送粉压力和供气压力之间关系，如送粉压力不足能导致送粉管线堵塞。其次现场待喷涂的基体需打磨干净，去除腐蚀物及油污，否则导致喷涂层与基体结合不牢。对于电厂维修，能使用高压冷喷涂设备因喷涂速度更快使用范围更加广泛，更能满足现场需求。

6 结语

冷喷涂技术发展到现在，已得到了中国和其他国家科研界和工业界广泛的关注和重视，并已在各行业得到了一定的应用。但由于冷喷涂的研究还不够完善，涂层结合机理尚未统一，论文从物体碰撞的力学效应对喷涂机理尝试解释，通过该理论可为实现涂层组织和性能的可调可控提供一些理论支持依据，可指导冷喷涂设备采购和冷喷涂工艺制定。目前冷喷涂工艺开发已有一定规模，未来研究的重点为开发合适的喷涂粉末种类。由于冷喷涂工艺实施的方便、快速和安全性，在科研单位及工业部门的不断研发下，开发不同材料的冷喷涂应用工艺，冷喷涂的商业化、工业化应用将更加广泛。

参考文献

- [1] 李文亚,曹聪聪,杨夏炜,等.冷喷涂新型复合加工制造技术及应
用[J].材料工程,2019,47(11):53-63.
- [2] 赵国锋,王莹莹,张海龙,等.冷喷涂设备及冷喷涂技术应用研究
进展[J].表面技术,2017,46(11):199-200.
- [3] 赵飞飞,杜峰.冷喷涂专利技术分析[J].中国科技信息,2022(12):
49-51.