

冷喷涂制备复合材料涂层研究现状

State-of-the-art of Cold Spraying Composite Coatings

李文亚¹, 黄春杰¹, 余 敏², 廖汉林²

(1 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072;

2 贝尔福-蒙贝利亚技术大学, 法国 贝尔福 90010)

LI Wen-ya¹, HUANG Chun-jie¹, YU Min², LIAO Han-lin²

(1 State Key Laboratory of Solidification Processing,

Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2 Technical University of Belfort-Montbéliard, Belfort 90010, France)

摘要: 鉴于目前冷喷涂技术制备复合材料涂层受到国内外越来越多学者的关注, 本文在大量文献分析的基础上对冷喷涂制备复合材料涂层进行了分类和总结。首先, 探讨了喷涂前粉末准备和喷涂工艺参数对复合材料涂层的影响; 其次, 归纳了冷喷涂制备的金属-金属、金属-陶瓷、金属-金属间化合物以及纳米复合材料涂层等研究成果; 最后, 分析了冷喷涂制备复合材料涂层的应用前景和当前存在的主要问题。

关键词: 冷喷涂; 复合粉末; 工艺参数; 复合材料涂层

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.08.001

中图分类号: TG174.442; TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)08-0001-10

Abstract: Based on the fact that cold spraying (CS) was increasingly attracting more and more attention from researchers worldwide, this paper made detailed summarization and discussion on fabricating composite coatings *via* CS according to the published literature. Firstly, the powder preparation methods prior to spraying and the effects of processing parameters on deposition of composite coatings were explored. And then, the fabrication of metal-metal, metal-ceramic, metal-intermetallics and nano-composite coatings were summarized. Eventually, the present problems and potential applications existing in composite coatings fabricated by CS were discussed.

Key words: cold spraying; composite powder; process parameter; composite coating

冷喷涂(Cold Spraying, CS)是基于空气动力学与高速碰撞动力学原理的涂层制备技术, 通过将细小粉末颗粒($5\sim 50\mu\text{m}$)送入到高速气流($300\sim 1200\text{m/s}$)中, 经过加速, 在完全固态下高速撞击基体, 产生较大的塑性变形而沉积于基体表面形成涂层^[1]。20世纪80年代中期, 前苏联科学院理论与应用力学研究所的A. P. Kikimov, A. N. Papyrin^[2]等科学家在进行风洞实验时, 发现测速示踪颗粒在速度超过一定的临界值后发生沉积, 据此提出了冷喷涂的概念, 并于1990年以俄文发表第一篇关于冷喷涂的论文, 展示了Al, Cu等几种金属的沉积。随后, A. N. Papyrin到美国继续开发冷喷涂, 分别于1994年和1995年取得冷喷涂的美国与欧洲发明专利。直到2000年, 在加拿大召开的国际热喷涂会议以分会形式组织了首场冷喷涂报告会, 才开始在国际上引起关注。2001年, 德国冷气技术公司(Cold Gas Technology, CGT)在国际热喷涂大会上推出商用Kinetiks[®] 3000型冷喷涂系统, 气体

工作压力一般在 $1.5\sim 3.5\text{MPa}$ 。2002年, 俄罗斯奥布宁斯克粉末喷涂中心(OCPS)、波兰金属成型研究所与加拿大温莎大学联合开发了便携式低压冷喷涂(Low-pressure Cold Spray, LPCS)装置, 气体工作压力一般在 $0.3\sim 1.0\text{MPa}$ 。2006年CGT相继推出了改进的Kinetiks[®] 4000系统, 2009年又推出了Kinetiks[®] 8000系统, 其工作气体温度和压力分别提高至 1000°C 和 4.0MPa , 并可采用双送粉器, 最新报道的气体工作压力可以达到 6MPa 。美国, 韩国, 日本等国家的研究机构或公司也相继推出了其他冷喷涂系统, 例如美国ABS公司的ABS-MkII、美国Inovati公司的KM-CDS系列、韩国TKT公司的DPD-2004、日本等离子技研公司的高压高温冷喷涂系统等。国内西安交通大学自主研发了CS-2000型冷喷涂设备。在近年冷喷涂的发展过程中, 研究者还引入其他技术辅助冷喷涂以获得优良涂层性能, 例如, 脉冲气体动力喷涂(Pulsed Gas Dynamic Spray, PGDS)、激光辅助冷喷涂技术、静电

辅助冷喷涂技术以及激波风洞冷喷涂技术。此外,研究者还基于数值模拟和实验设计等方法对喷枪的结构和尺寸进行了优化和改进^[3-5]。非常值得一提的是,美军陆军研究实验室在多年的冷喷涂研究基础上,于 2008 年获得美国国防部批准的关于冷喷涂涂层制备的军标[MIL-STD-3021]^[6],用于指导涂层制备与零部件修复。

冷喷涂技术受到广泛的研究和关注是与冷喷涂过程的特点密不可分的。冷喷涂过程的低温特性决定了其相对于传统热喷涂工艺具有如下独特优点:对基板与粉末材料的热影响小,可以避免喷涂粉末的氧化、分解、相变以及纳米结构材料的晶粒长大等,因而冷喷涂适合于制备温度敏感材料(如纳米材料^[7]、非晶材料^[8])、氧化敏感材料(如 Cu^[9]、Ti^[10]等)及相变敏感材料(如 WC-Co^[11])等涂层。目前冷喷涂可成功制备大部分金属、合金、复合涂层以及一些功能涂层^[12]。作为固态的涂层沉积方法,关于冷喷涂的相关研究也受到广泛关注,目前国内外已出版了许多关于冷喷涂技术的专著和部分综述论文,述及冷喷涂技术的原理、特点、沉积机制、工艺参数以及潜在的应用领域等。

根据文献调查,现阶段单一结构的涂层很难满足对材料性能日益提高的要求,且鉴于复合材料涂层技术可使基体表面获得单一材料很难得到的特殊成分和组织结构,制备复合材料涂层近年来受到极大关注。采用冷喷涂制备复合材料涂层相比于传统的复合材料制备技术,例如粉末冶金、固相烧结、原位反应喷射沉积成形等,冷喷涂技术的低温特点可避免传统技术制备过程中有害的界面反应,增强相利用率低以及产品制造成本高等问题。因此,冷喷涂以其独特的应用背景,在制备复合材料涂层方面展现出了巨大的优势。自 2003 年 Delphi 研究中心 L. G. Eesley 等^[13]报道了冷喷涂法制备 Al/SiC 复合材料涂层后,每年国际会议和学术期刊都有较多关于冷喷涂制备复合材料涂层的研究报道。报道内容主要包括金属-金属、金属-陶瓷、金属-金属间化合物、纳米结构复合涂层等的冷喷涂制备,其研究内容涉及了混合粉末的准备、冷喷涂复合粉末工艺参数研究、复合涂层的沉积效率、组织结构、力学性能(显微硬度、结合强度)、断裂行为、耐磨性、抗腐蚀性、后热处理对组织及性能的影响等等。通过查阅大量的国内外相关冷喷涂制备复合材料涂层的文献以及长期跟踪国内外研究动态,本文对冷喷涂制备复合材料涂层的研究现状进行了分类和总结,并发现冷喷涂制备复合材料涂层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。

1 冷喷涂前复合粉末的准备

喷涂前良好的粉末准备可显著地提高粉末的沉积效率,改善涂层的组织结构,制备出具有所需性能的复合涂层。粉末准备主要包括对基体相和增强相密度、粒度和形貌的选取以及确定粉末的混合方式等。例如,采用简单机械混合和球磨混合可控制混合粉末中两相的含量、尺寸和分布,因此在最初的冷喷涂复合涂层的研究中,大部分研究者采用简单机械方式混合喷涂粉末方式,例如 Li W. Y. 等^[14]采用简单机械混合雾化圆形 Al2319 粉末(5~63 μm)和形状不规则 TiN 颗粒(10~45 μm)。Zhou X. L. 等^[15]按 Zn:Al(质量比)=7:3 在 V 型混合器中混合 1h。T. S. Price 等^[16]在三维圆筒搅拌机均匀混合体积比 1:1 的 Al 粉(25 \pm 5) μm 和 Cu 粉(45 \pm 15) μm 。Wang Q. 等^[17]将在球形商业纯 Al 中掺有 15%~75%(体积分数)的 10 μm 多边形 α -Al₂O₃ 颗粒在管式混合器均混合 1h,然后在 80℃ 真空干燥 24h。同样 Tao Y. S. 等^[18],T. Novoselova 等^[19]和 Yu M. 等^[20]也采用机械混合法制备复合粉末。虽然简单机械混合方便易操作且经济可行,但很难保证复合粉末的混合均匀性,而球磨混合是利用研磨体的冲击作用以及研磨体与球磨内壁的研磨作用而将基体相和增强相混合并粉碎细化的过程。球磨工艺参数包括球磨转速、时间以及气氛等对复合粉末的形貌结构及所制备的涂层质量均有重要影响^[21]。因此,相比简单的机械混合方式,采用球磨混合可获得尺度更细小、分布更均匀的混合粉末。例如 Wang H. T. 等^[22]采用高能球磨 30min 制备原子配比 50:50 的 Fe-Al 复合粉末。S. Cho 等^[23]在行星球磨机中混合 Cu 粉和通过化学气相沉积(CVD)制备的多壁碳纳米管(MWCNTs),在氩气保护气氛下球磨 20h,制备出 Cu/MWCNTs 团聚块。此外 S. Tria 等^[24]采用 Williamson-Hall 方法计算出球磨 312h 后 Ni 和 Ti 的晶粒尺寸和晶格应变,晶粒尺寸分别降至 44nm 和 25nm,微观应变分别提高 0.27% 和 0.40%。D. Poirier 等^[21]和 Li W. Y. 等^[25]也采用同样的单一球磨方法获得复合粉末。

除了采用上述简单机械混合和球磨混合的方式制备复合粉末外,研究者还尝试采用其他的粉末制备方法。例如 Li W. Y. 等^[26]采用水热氢还原法制备团聚态的 Ni 颗粒包覆细小 Al₂O₃ 微粒,用以提高涂层中陶瓷相颗粒的含量与分布。S. R. Bakshi 等^[27]采用喷雾干燥法在 CNTs 表面获得分布较好的微米级雾化 Al-Si 共晶合金颗粒。Feng C. 等^[28]利用 CVD 在 B₄C 颗粒表面沉积 Ni 涂层,用来增加 B₄C 颗粒的沉积效率。B. S. Deforce 等^[29]采用喷射金属成型法制备的

Al-5%(质量分数)Mg 过喷粉末用于冷喷涂。Kim J. S. 等^[30]将球磨 2min 后的 Ti-B-Cu 粉末点燃进行自蔓延反应生成 TiB_2 , 在 Cu 基体原位反应合成 TiB_2 -43%(体积分数)Cu 复合粉末。以上复合粉末预制方法均为增加增强相的沉积效率, 当然改进工艺也是可寻求的途径之一, 例如 S. V. Klinkov 等^[5]通过优化喷枪结构, 在喷嘴扩张段开设两个送粉口, 实现同时送入 Al 粉和 Cu 粉。上述方法获得的复合粉末均可有效地制备所需的复合涂层。

对于纳米粉末, 喷涂前通常需要进行造粒处理, 使其团聚成具有亚微米及微米结构的粉末。例如 P. Richer 等^[31]采用球磨后再二次造粒的混合方法, 预混合粉末先在液氮下低温球磨 8h, 获得具有 10~30nm 纳米晶的细小颗粒, 然后用喷雾法制备 Al-7.6%(原子分数)Mg 喷涂粉末。Kang H. K. 等^[32]也将混合 75W(<1 μ m)-25Cu(<45 μ m)(质量分数/%)粉末先进行 20h 处理, 磨球为 8mm 的渗碳硬质合金, 球粉比 1:1。然后用 N_2 进行离心喷雾干燥, 粒度测试如下: 50%(0~20 μ m), 27%(21~44 μ m)以及 23%(47~75 μ m)。然而, 通过球磨和离心喷雾造粒后的粉末强度通常较差, 通常需采用后续烧结热处理来进一步提高, 这尤其适合纳米结构前驱体粉末的制备。因此基于此理论, 高培虎等^[33], Li C. J. 等^[34], Kim H. J. 等^[35,36]均采用烧结纳米结构 WC-Co 粉末的预处理方法, 先将 WC 粉末球磨成纳米尺度, 然后和粘结剂金属 Co 团聚造粒成微米级, 最后烧结制成喷涂粉末。

2 工艺参数对复合涂层组织和性能的影响

冷喷涂的主要工艺参数包括气体种类^[16]、气体预热温度、压力^[17,20,37]以及喷枪结构^[5,38]等。在过去 10 年中, 研究者开展了较多工艺参数对复合涂层组织和性能的研究, 并得到具有指导意义的结论。例如, 较高的气体温度有利于提高复合涂层的沉积效率, 降低孔隙率^[17,20,37], 但对涂层硬度影响不大^[17,20]。Wang Q. 等^[17]研究表明 Al/ Al_2O_3 复合涂层结合强度随温度增加而增加, 且同一温度下的峰值强度出现在 α - Al_2O_3 含量为 50%(体积分数)左右。Yu M. 等^[20]发现升高温度可增加 Al5056/SiC 涂层的厚度, 但对提高 SiC 在复合涂层中含量没有影响。S. M. Shin 等^[37]研究表明, 提高气体压力和预热颗粒温度以及采用较小粒径的 Cu 颗粒可获得与初始粉末组分相近的涂层。此外, T. S. Price^[16]等采用氦气制备致密 Al-Cu 复合涂层, 并用 Image J 软件分析热处理后 Al-Cu 界面间金属间化合物(IMC)含量和厚度, 氦气为 1.5, 2.9MPa

下 IMC 厚度分别为 (1.1 ± 0.1) , $(2.0 \pm 0.1)\mu m$, 这是由于较大压力下冷加工硬化产生更多的晶体缺陷增加了原子扩散系数。S. V. Klinkov 等^[38]采用数值模拟研究了增强相和基体相粉末的送粉位置, 以获得良好的碰撞强化效果, 研究表明增强相颗粒送入最优位置是喷嘴喉部处。

冷喷涂颗粒能否形成涂层主要取决于颗粒撞击基体前的速度, 也就是说, 以上的工艺参数(气体种类、气体预热温度和压力以及喷枪结构)均是通过影响颗粒速度实现对涂层质量与性能的控制。因此, 颗粒速度是冷喷涂最主要状态参量^[37]。

除了以上影响颗粒速度的工艺参数外, 其他的一些工艺参数, 例如基板性质(包括厚度^[31]、预热温度^[39]和表面粗糙度^[31])、喷涂距离^[40]、送粉速率^[40]、喷枪移动速度^[41]等都会影响颗粒与基体以及颗粒之间的结合强度, 从而影响复合涂层的组织结构和力学性能。因此, P. Richer 等^[31]采用不同粒度的喷砂粒子处理基体, 研究发现喷砂处理只对初始几层沉积颗粒的沉积效率有一定影响, 对后续涂层的沉积影响较小; 基板的厚度和粗糙度对涂层组织结构没有显著影响。S. Shin 等^[40]研究表明, 采用低送粉率(10g/min)、中间喷涂距离(50mm)以及高碰撞速度(800m/s)工艺参数可得到金刚石含量较高的涂层。Zhao Z. B. 等^[41]通过测定涂层质量载荷增量与停留时间(喷枪移动速度的倒数)来研究复合涂层的沉积成型过程。此外, 通过优化喷涂工艺参数还可克服由于颗粒尺寸不均匀性所带来的空气动力学的加速不均匀性。

3 冷喷涂制备复合涂层

根据冷喷涂制备复合涂层的研究报道, 将复合涂层分为金属-金属复合涂层、金属-陶瓷复合涂层、金属-金属间化合物复合涂层、纳米复合涂层等。

3.1 金属-金属复合涂层

冷喷涂可用于喷涂两种或两种以上的混合金属粉末以制备金属-金属基复合涂层, 所制备的某些复合涂层具有良好的防腐作用, 例如 Zhao Z. B. 等^[41]采用电磁或激光对 Zn-Al-Si 复合涂层表面进行重熔, 获得 Zn 集中分布在表层的涂层梯度, 使表层涂层具有一定梯度的电化势, 可充当基板的防腐层; 李海祥等^[42]测试的极化曲线表明, Zn-50Al 复合涂层自腐蚀速率远小于 Zn 涂层, 可为钢板提供良好的阴极保护作用。H. Koivuluoto 等^[43]报道腐蚀后的 Ni-30%Cu 复合涂层存在贯通的气孔, 但可通过改善工艺参数获得致密的防腐涂层。此外, 研究者还发现冷喷涂混合金属粉

末制备的涂层组织呈现不同的沉积特性,如 Zhou X. L. 等^[15]和李海祥等^[44]均报道了冷喷涂 Zn-Al 复合涂层的沉积特性,Zn 和 Al 粒子通过塑性变形达到粒子间机械咬合形成致密涂层;涂层中均发现微区融化现象,但均未检测到固溶体与化合物相。这可能由于新相含量低于 XRD 检测水平,因此笔者建议可用 XPS 分析涂层断面表面融化微区的元素组成和价态来确定是否生成新相。Zhao Z. B. 等^[41]制备的 Zn-Al 复合涂层的组织具有不均匀性,Zn 颗粒和 Al 颗粒的沉积具有取向性,Zn 颗粒优先沉积在涂层和基体界面处,而 Al 颗粒主要分布在涂层表面,这是由于 Al 颗粒沉积 Al 基板需要较长时间使基板表面暴露新鲜金属,而 Zn 颗粒只需达到临界沉积速度即可实现沉积。S. Tria 等^[24]获得的 Ni-Ti 复合涂层则呈现扁平颗粒交替的多层结构,涂层硬度为 $(224.7 \pm 20.9) \text{HV}_{0.2}$,且涂层具有一定的孔隙率,这是由于 Ni 和 Ti 本身较低的碰撞速度和较高强度导致变形的困难,另一个原因是加速气体氧化了颗粒表面。此外,文献^[15]指出较大变形量 Al 颗粒在复合涂层充当连续致密基体相,较小变形量 Zn 颗粒被其隔离起来($\text{Al}: 2.702 \text{g/cm}^3$, $\text{Zn}: 7.14 \text{g/cm}^3$),其他文献也报道类似的金属组合,例如 Al-Ti^[19],Fe-Al^[22],W-Cu^[32]和 Al-Ni^[45-47]。

相比其他传统方法制备的金属-金属复合涂层,冷喷涂可获得更优异的涂层性能,例如 Kang H. K. 等^[32]采用冷喷涂和火焰喷涂在碳钢上喷涂固态不相溶的 W 和 Cu 粉,涂层制备成本不仅低于常规浸润法,且冷喷涂层中还没有发现 Cu 的氧化^[47],而火焰喷涂涂层中存在较高含量的 Cu 氧化。Wu X. K. 等^[48]制备的 Cu-15%Cr 复合涂层的孔隙率、硬度和电阻率分别为 $(0.24 \pm 0.039)\%$, $(232 \pm 6.5) \text{HV}$ 和 $(71.5 \pm 0.73)\% \text{IACS}$,能满足工业需求且性能优于爆炸成型制备的复合涂层。G. Rolland 等^[49]采用冷喷涂制备的 Ag-30%Ni(质量分数)复合涂层的电接头性能优于传统的粉末冶金方法。此外,Li J. F. 等^[50]采用冷喷涂 Sn-Cu 涂层作为钎料层,表明冷喷涂预制的钎料层具有良好的性能。

鉴于金属间化合物具有高温结构材料的突出优点(如高熔点、高蠕变强度、低密度、高抗氧化性和抗腐蚀性)和广泛的应用前景(如航空航天领域等),因此还对喷涂态的复合涂层进行后热处理的相关研究,以获得多种金属间化合物增强金属基复合涂层^[16,19,22,45-47,51]。例如,T. S. Price 等^[16]在 400°C 热处理 Al-Cu 复合涂层 15min,部分粒子间的结合界面出现 Cu_3Al_2 和 CuAl_2 两种金属间化合物。H. Y. Lee 等^[45,46]采用 LPCS (0.8MPa) 制备 Al-Ni 涂层,在

$450 \sim 550^\circ\text{C}$ 温度下 N_2 氛围中热处理 4h 后涂层内发现 Al_3Ni 和 Al_3Ni_2 金属间化合物,且随温度升高 Ni 含量较高的金属间化合物 Al_3Ni_2 数量也随之增加。K. Spencer 等^[47]制备的 Al-Ni 复合涂层在 420°C 热处理后,同样发现 Al_3Ni 和 Al_3Ni_2 ,且复合涂层最大硬度 $(144 \pm 14) \text{HV}$ 出现在 Ni 含量接近 50% (原子分数)时;Kirkendall 效应导致热处理后复合涂层内产生气孔^[19],但可通过降低热处理时间或提高涂层中 Al 含量来降低气孔尺寸和数量。周勇等^[51]指出通过后续热处理可获得由 Ni_3Ti , Ti_2Ni 及 B2-NiTi 金属间化合物构成的复合涂层。Wang H. T. 等^[22]通过 TEM 证明喷涂态 Fe-Al 复合涂层晶粒间界面结合紧密,利于后热处理过程中的界面元素扩散和冶金结合的形成;差式扫描仪(DSC)分析表明 625°C 下 Fe 和 Al 出现强烈的放热反应,XRD 表明此相为 Al_5Fe_2 ;且当温度升高至 900°C , Al_5Fe_2 相可通过 Fe 元素的扩散转化为 FeAl 相。H. Y. Lee 等^[46]制备的 Ti-Al 复合涂层在 630°C 时形成 TiAl_3 金属间化合物,此时涂层的硬度显著上升,可见金属间化合物的形成对涂层的硬度具有显著的影响。T. Novoselova 等^[19]制备的 Ti-Al 复合涂层(喷涂态孔隙率 $< 1\%$)中 Ti 和 Al 颗粒间没有发生明显的化学反应^[52],研究发现通过改变热处理条件可获得理想的金属间化合物组合,分析了涂层中 Ti 和 Al 在低温和高温两个热处理阶段的整体反应过程: $\text{Ti} + \text{Al} \rightarrow \text{Ti} + \text{Al} + \text{TiAl}_3 \rightarrow \text{Ti} + \text{Al} + \text{TiAl}_3 + \text{Ti}_3\text{Al} \rightarrow \text{Ti} + \text{Al} + \text{TiAl}_3 + \text{Ti}_3\text{Al} + r\text{-TiAl}_2 + \text{TiAl} \rightarrow \text{TiAl}_3 + \text{Ti}_3\text{Al} + r\text{-TiAl}_2 + \text{TiAl} \rightarrow \text{TiAl}_3 + \text{Ti}_3\text{Al} + \text{TiAl} \rightarrow \text{Ti}_3\text{Al} + \text{TiAl}$ 。还发现 Kirkendall 效应使喷涂态复合涂层孔隙率在低温热处理阶段达 $4\% \sim 5\%$,高温热处理阶段增至 $25\% \sim 30\%$ 。

3.2 金属-陶瓷复合涂层

陶瓷颗粒增强金属基复合涂层(PRMMC)将金属材料高的强度、韧性和陶瓷材料优异的耐磨性、耐蚀性以及化学稳定性有机地结合起来,大幅度提高零部件表面的使用寿命。因此,PRMMC 的制备已成为近年来表面研究领域的热点之一,而冷喷涂以其高速、低温等特点在制备 PRMMC 上展现出巨大优势,迄今冷喷涂已制备出 Al 及 Al 合金基、Ni 及 Ni 合金基、Cu 基、Ti 基、Zn 基等多种金属基复合涂层(MMC)。

研究表明,颗粒增强 Al 基复合涂层具有好的致密性、低的孔隙率、高的显微硬度和高的结合强度^[14,17,18,20,25,53-57]。陶瓷相的加入可显著提高涂层沉积效率、硬度和结合强度。陶瓷相的强化程度取决于陶瓷颗粒的种类、含量和分布^[58]。然而,韧性金属决定基体中陶瓷相颗粒的含量。一般而言,涂层中陶瓷

相颗粒的含量均低于初始粉末中的含量,例如 E. Sansoucy 等^[59]发现涂层中 SiC 含量为 10%~26.4%(体积分数,下同),而原始粉末中 SiC 含量为 20%~60%,此外, L. G. Eesley 等^[13]发现 Al/SiC 涂层中 SiC 最高含量稳定在 30%~40%。然而, Li W. Y. 等^[14]发现涂层中 TiN 体积分数与原始混合粉末中的含量几乎一致,相应地涂层硬度也随硬质相含量增加而提高。而复合涂层形成过程主要由金属颗粒和陶瓷颗粒间的相互碰撞、金属颗粒沉积变形以及陶瓷颗粒对金属颗粒夯实作用组成^[10,17,18,60,61],因此通过金属相和陶瓷相的共沉积作用可提高复合涂层的沉积效率和涂层的结合强度^[17,62,63]。当粉末中陶瓷相含量增加时,陶瓷颗粒间的相互作用将占主导地位,但陶瓷相颗粒不能发生变形,只能依靠韧性金属的协同沉积,因此导致沉积效率的降低^[17,18,20,53,54,59,63,64]。

3.2.1 Al 及 Al 合金基复合涂层

Al 及 Al 合金具有较好的抗腐蚀性,但耐磨性较差,因此研究陶瓷相颗粒的加入对 Al 及 Al 合金抗腐蚀性和耐磨性的影响非常有意义。Tao Y. S. 等^[18]研究表明, Al/ α -Al₂O₃ 涂层腐蚀电流密度低于纯 Al 涂层和 AZ91D 基板,加入陶瓷相颗粒对涂层的抗腐蚀性没有负作用。E. Irissou 等^[53]报道了不同 Al₂O₃ 含量的涂层在盐雾腐蚀中没有明显差异,但在盐水交替浸润腐蚀中,表面粗化程度却与陶瓷相含量有关。K. Spencer 等^[57]研究表明, Al/Al₂O₃ 涂层在盐雾腐蚀和电化学腐蚀中的抗腐蚀性与 Al 块材相当,相比 AZ91E Mg 基板显著提高;此外, Al₂O₃ 含量和后热处理对涂层极化行为没有影响,后热处理可提高涂层在盐雾中的抗分层性。K. Spencer 等^[64]发现,在阳极极化和盐雾腐蚀实验中,均没发现基板受电解液腐蚀的现象,表明金属-陶瓷复合涂层(如 Al/Al₂O₃)对基板具有较好的保护作用,且加入陶瓷相颗粒对涂层的抗腐蚀性没有负作用。此外,研究者对陶瓷增强 Al 基复合涂层的耐磨性做了相关报道,例如 Li W. Y. 等^[14]报道 Al2319/TiN 涂层的摩擦因数和磨损率分别为 0.43 和 $2.4 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$,被碾碎的陶瓷颗粒在涂层表面滚动(无明显犁沟现象)形成第三方磨损降低了磨损率, TiN 颗粒钉扎作用也有助于提高涂层的抗剥离性^[25,26]。此外, Li W. Y. 等^[25]还报道, Al5356/TiN 涂层的摩擦因数(0.42 ± 0.02)比纯 Al5356(0.75 ± 0.08)涂层低 50%,而磨损率降低一个数量级($(36.1 \pm 1.4) \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$ 降为 $(2.5 \pm 0.5) \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$),且引入球磨工艺制备 Al5356/TiN 复合粉末,还能进一步提高复合涂层的耐磨性,摩擦因数和磨损率分别降至 (0.38 ± 0.03) 和 $(0.7 \pm 0.3) \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$ 。K.

Spencer 等^[57,65]也报道了 Al/Al₂O₃ 涂层相比基板的磨损率降低一个数量级,且增加涂层中 Al₂O₃ 含量使磨损机制从黏着磨损过渡为陶瓷相 Al₂O₃ 的磨料磨损。上述结果均表明加入陶瓷相颗粒对涂层的耐磨性能的提高具有重要意义。

除了对陶瓷增强 Al 基复合涂层的抗腐蚀性和耐磨性的集中研究外,研究者还报道了在 Al 基复合涂层上的其他方面的研究,例如 K. J. Hodder 等^[54]报道了搅拌摩擦工艺(FSP)处理复合涂层,可充分分散 Al₂O₃ 颗粒以及降低颗粒间的平均自由程。E. Sansoucy 等^[59]报道 SiC 颗粒在喷枪飞行中可对喷枪造成强烈的冲刷作用,使一些磨损碎片带入气流中,并随粉末一同沉积到涂层中。Li W. Y. 等^[66]研究表明,随热处理温度升高原子扩散速率增加,利于提高涂层和基板间结合强度和消除涂层中冷加工硬化作用。L. G. Eesley 等^[13]研究表明,可通过改变陶瓷相颗粒的含量来制备所需热力学参数(热传导率和热膨胀系数)的复合涂层。V. C. Srivastava 等^[67]研究表明,复合涂层的时效响应对增强相颗粒尺寸敏感性较强,同时增强相颗粒含量对涂层峰值硬度的响应时间影响较小。T. H. Vansteenkiste 等^[63]研究了 AlN, SiC 及金刚石 3 种颗粒与 Al 基体的结合机制,能谱、X-ray 及断口分析表明金刚石/Al 涂层内出现金属间结合,而 Al/SiC 涂层主要存在机械咬合, Al/AlN 涂层内出现的较多破碎颗粒导致涂层结合强度最低。M. Yandouzi 等^[58]采用 PGDS 沉积 Al-12Si/SiC 涂层中 SiC 含量高于经典 CS 涂层,且随原始粉末中 SiC 含量增加而增加。

3.2.2 Ni 及 Ni 合金基复合涂层

Ni 及 Ni 合金具有优良的高温性能,因此以其制备的金属基复合涂层具广阔的应用前景。Li W. Y. 等^[26]制备的 Ni/Al₂O₃ 涂层组织致密,断裂表面观察到孔洞和塑性凹面。刘卫等^[68]发现热处理后的 Ni/Al₂O₃ 涂层孔洞缩小,且层间裂纹有闭合趋势,涂层与基体间发生冶金结合;但对 Al₂O₃ 增强相尺寸、分布和形貌没有影响,且热处理后涂层硬度降至 $(98 \pm 19) \text{ HV}_{0.2}$ 。所新坤等^[69]研究表明金刚石颗粒均匀分布在 Ni 基合金基体中,其含量可达 40%。Feng C. 等^[28]研究表明,采用 Ni 涂覆 B₄C 颗粒在涂层中保留较多未破碎的颗粒, Ni 金属可有效充当缓冲层,避免沉积过程与后续颗粒碰撞过程带来的颗粒磨损和破碎。Hu H. X. 等^[62]在 Inconel600 基板上制备 Ni/40%(质量分数) α -Al₂O₃ 复合涂层用于修复液滴侵蚀的波纹管,结果表明涂层抗空蚀性比基板差,但喷射侵蚀实验表明涂层在喷射角度为 30°和 60°时的抗悬浊液侵蚀能力优于基板。Li C. J. 等^[60]研究表明, 500℃热处理对

金刚石形貌和分布没有明显影响,但当温度升至 700℃时,金刚石形貌发生显著改变,TEM 表明在金刚石和 NiCrAl 基体间的界面处存在 Cr_xC_y (Cr_7C_3 和 Cr_3C_2) 扩散层。

3.2.3 Cu 基复合涂层

相比 Al 和 Ni 金属,采用 Cu 金属作为复合涂层基体的研究则相对较少,多数研究主要是针对如何提高 Cu 基体的耐磨性。例如,肖正涛等^[70]研究表明,Cu/20% Al_2O_3 (质量分数,下同)复合涂层在喷涂态和低温(<500℃)热处理态的磨损机制为磨粒磨损,而高温(700℃)退火态表现为疲劳磨损。J. M. Miguel 等^[61]报道加入 Al_2O_3 可增加 Cu 基体的耐磨性,涂层摩擦因数取决于增强相含量和喷涂工艺选择。S. Shin 等^[40]报道颗粒速度增加有利于提高金刚石在涂层中含量、沉积效率及涂层和基板间结合强度。王锋等^[71]表明 Al_2O_3 /Cu 复合涂层孔隙率较大,可用于制备多孔催化涂层进行甲醇水蒸气重整制氢(MSR)实验。Na H. 等^[72]采用数值模拟计算出未涂覆 Ni 金属的金刚石增强 Cu 基复合涂层碰撞中最大应力为 122.5 GPa,远大于金刚石本身的断裂应力(5.8 GPa),而涂覆 3 μm 厚 Ni 金属的金刚石碰撞最大应力为 11.32 GPa。

3.2.4 其他金属基复合涂层

除了上述 Al, Ni, Cu 金属基体,研究者还采用 Ti 和 Zn 等金属作为复合涂层中的基体,例如,黄春杰等^[10]报道的 Ti/SiC 复合涂层是由表层多孔区和内部致密区两个明显区域组成,且复合涂层显微硬度明显高于喷涂态 Ti 涂层和纯 Ti 块材。Zhou X. 等^[73]研究表明 20% HAP 羟基磷灰石, $\text{Ti}/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 涂层比 Ti/50% HAP 涂层具有高的腐蚀电流和低的抗腐蚀性,后热处理可明显改变 Ti/20% HAP 涂层的抗腐蚀性。J. Morimoto 等^[74]采用 Zn/TiO₂ (锐钛矿粉)为原料制备冷喷涂涂层,结果表明涂层保留了粉末的原有结构且没有生成金红石相,光催化效果与锐钛矿粉相当。

3.3 金属-金属间化合物复合涂层

对喷涂态的金属-金属复合涂层进行热处理后,可获得多种金属间化合物增强金属基复合涂层,但直接喷涂金属间化合物和金属的复合粉末制备复合涂层的报道相对较少,涂层性能的研究也主要针对涂层的耐腐蚀性和磁特性等,例如 Zhao Z. B. 等^[41]制备的 Zn/Al-Si 复合涂层表面形貌与 Al-Zn 类似,涂层具有较高的硬度。Bu H. Y. 等^[56]制备的 Al/Mg₁₇Al₁₂ 涂层与纯 Al 块材具有相当的抗腐蚀性能,且 Al/Mg₁₇Al₁₂ 涂层腐蚀电流密度较 Mg 合金基板低一个数量级。M.

Cherigui 等^[75]表明 Al/FeSiBNbCu 复合涂层呈现出软磁特性($H_c < 1000 \text{ A/m}$),加入 25% 非磁性材料 Al 被认为是制备具有软磁特性均匀涂层最佳配比。T. V. Steenkiste^[76]采用冷喷涂制备稀有金属合金 Terfenol-D($(\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7})\text{Fe}_{1.9}$)和 SmFe₂ 增强韧性 Mo 基和 Fe 基复合涂层,并测定涂层的感应矫顽磁性,结果表明最大值出现在 Mo/Terfenol-D 复合涂层($H_c = 294.44 \text{ kA/m}$)。

3.4 纳米复合涂层

当热喷涂制备纳米涂层时,会出现纳米晶粒长大、溶解、氧化及相变等影响涂层结构的不利因素。例如,热喷涂纳米 WC-Co 涂层时会出现易碎 η 相和 WC 脱碳现象等,严重降低涂层的耐磨性,此外,热喷涂涂层内部扁平粒子间的有限结合状态也制约涂层的耐磨性能。这些特征决定热喷涂难以制备具有高耐磨性能的纳米 WC-Co 硬质合金涂层。研究者^[11,33-36,77-79]发现,采用合适的冷喷涂工艺参数可获得致密的 WC-Co 涂层,XRD 表明涂层中没有不利的相变和 WC 脱碳现象,且纳米结构颗粒成功移植到涂层中。这些均表明冷喷涂可制备纯净的结合良好的纳米结构 WC-Co 涂层,也体现了冷喷涂涂层具有良好的“性质的遗传性”特点,这是其他热喷涂工艺很难达到的。高培虎等^[33]发现定点喷涂容易实现且硬度接近块材,这为粉末连续沉积制备 WC-12Co 涂层提供可能。H. J. Kim 等^[35,36]采用 N₂ 或 He 加速微米颗粒,WC-12%Co 沉积涂层中出现较多孔隙和裂纹;但当采用 He 加速纳米颗粒时可获得致密无缺陷的涂层,此时涂层硬度为 2053HV_{0.5}。R. S. Lima 等^[11]报道 WC-12%Co 纳米涂层硬度($(1225 \pm 282) \text{ HV}$)远高于纳米粉颗粒($(42 \pm 7) \text{ HV}$)。Li C. J. 等^[34]研究单个 WC-Co 颗粒沉积行为,TEM 表明涂层中 WC 颗粒尺寸为 100nm 左右,热处理对涂层硬度没有影响,硬度压痕形貌规则表明热处理可强化界面结合及进一步使涂层致密化。颗粒尺寸降低和加工硬化导致 XRD 测试出现峰宽化现象。S. Dosta 等^[77]发现 WC-25Co 复合涂层具有良好的结合强度($\sigma = (74 \pm 6) \text{ MPa}$)、较好耐磨性和抗腐蚀性。M. Watanabe 等^[78]通过四点弯曲测试表明 WC-Co/Al 多层涂层在达到最大载荷时断裂没有表现出脆性行为,可见喷涂韧性金属涂层可有效改善陶瓷基涂层的韧性。M. Yandouzi 等^[79]采用 PGCS 制备的 WC-Co 涂层与 CS 相比,硬度更高且气孔率更低,意味着涂层的抗磨损性优于 CS 得到的涂层。

除了上述 WC-Co 纳米涂层,研究者还制备其他纳米涂层,例如 S. Cho 等^[23]采用 LPCS(0.6 MPa)在 Al 基板上制备致密的 MWCNTs 增强纳米 Cu 基复合

涂层,发现 MWCNTs 均匀分散在纳米 Cu 基体中且与基体结合紧密,涂层表现出较高的热扩散率;TEM 表明涂层中 Cu 晶粒尺寸小于 300nm,微观组织和拉曼光谱表明涂层中 MWCNTs 保持纤维形态,表明 LPCS 对 MWCNTs 损伤较小。S. R. Bakshi 等^[27]采用冷喷涂制备多壁碳纳米管(MWCNTs)增强 Al 基纳米涂层,发现 Al/0.5% CNT 和 Al/1% CNT 孔隙率分别为 $(1.6 \pm 0.5)\%$ 和 $(2.3 \pm 0.9)\%$;纳米压痕测得两种涂层的弹性模量在 40~120GPa 之间,低的值对应沉积的多孔区,高的值对应 Si 的富集区;然而有些 Al/0.5% CNT 区域弹性模量高达 229GPa 以及 Al/1% CNT 可达到 191GPa,这可能由于 CNTs 强化效应以及局部 CNTs 含量较高造成的。J. S. Kim 等^[30]制备的 TiB_2 -43%Cu(体积分数)纳米涂层组织致密,硬度为 378HV。Wang H. T. 等^[7]利用冷喷涂沉积 Fe(Al)/ Al_2O_3 纳米复合涂层,涂层沉积过程保留了 Fe(Al) Al_2O_3 粉末的亚稳组织。600℃后热处理使 Fe(Al)固溶体完全转变成 FeAl 金属间化合物,950℃下涂层内部以及涂层与基体间界面处均发生扩散,并且在涂层/基体界面处形成 25 μm 扩散层。退火温度由 500℃升至 1100℃,FeAl/ Al_2O_3 涂层硬度由 600HV_{0.1} 降至 400HV_{0.1}。Luo X. T. 等^[8]采用冷喷涂制备立方 BN 颗粒(cBNp)增强纳米(27nm) NiCrAl 基复合涂层,在 cBN 颗粒与 NiCrAl 基体碰撞界面处形成一层连续的 3~8nm 非晶层,在非晶相的另侧形成与 NiCrAl/cBNp 界面平行的择优取向为(111)晶面的面心立方 Ni 晶体。P. S. Phani 等^[9]研究热处理温度对冷喷涂 Cu- Al_2O_3 纳米涂层孔隙率、热导率及晶粒尺寸的影响,发现随热处理温度升高,涂层孔隙率变化较小,热导率有较大幅度升高,纳米晶粒长大受到 Al_2O_3 颗粒的显著抑制,即使在 950℃长大也不明显。

4 冷喷涂复合涂层的潜在应用

目前适合热喷涂领域的一些应用场合,都有望实现冷喷涂的应用。

4.1 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,如 Zn, Al, Ni 及其合金作为基体的复合涂层^[18,41,62],相比传统的热喷涂保护涂层,冷喷涂保护涂层的抗腐蚀性更好,使用寿命更长。

(2) 耐高温涂层。金属间化合物作为高温材料得到广泛应用,例如 Al-Ni^[45], Fe-Al^[22] 等金属间化合物具有较好的高温使用性能。

(3) 耐磨涂层。常用的冷喷涂耐磨涂层,如金属-

陶瓷(纳米 WC-Co 涂层)^[11]、陶瓷增强金属基复合涂层^[14,57]和减磨合金(Al-Si 铝合金)^[41]等,均可显著提高工业零部件的耐磨性能。

4.2 功能涂层

随着冷喷涂技术研究的深入,一些功能涂层也得到一定程度的研究,例如非晶涂层^[8]、导电及导热涂层^[23,49]、铁磁性涂层^[75,76]、生物 Ti 材料及其复合涂层^[10]、金属间化合物涂层^[16]、催化涂层^[71,74]等。另一个值得关注的是纳米结构涂层的制备^[27],冷喷涂为纳米涂层的结构化应用提供了技术支持。然而,冷喷涂制备的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被研究者所发现。

4.3 零件修复

冷喷涂技术具有操作简便的优点,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 Ni/40% α - Al_2O_3 涂层修复液滴侵蚀的波纹管^[62],以及冷喷涂 Cu-Zn- Al_2O_3 涂层修复斯太尔发动机水道的腐蚀区域^[80]。此外,美国空军研究实验室与联合技术研究中心正在完善冷喷涂修复技术,用于修复 UH-60“黑鹰”直升机的主要部件^[81]。

4.4 近净成形

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,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。

5 结束语

根据目前的报道与分析,认为冷喷涂制备复合涂层尚存在一些关键科学问题亟待解决:(1)所制备涂层的韧性较差;(2)金属-陶瓷复合涂层中陶瓷相颗粒的粒度、含量、分布等的有效控制;(3)增强相与金属基体间界面结合机理;(4)控制工艺参数对复合涂层的组织和性能的影响。因此,目前除了采用简单机械混合的粉末进行喷涂外,在喷涂前制备较好的复合材料粉末是一个非常好的方向,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重要途径。

冷喷涂技术在国外诸多领域已有应用,而国内尚处于初级阶段。但可以相信,随着研究的不断深入,冷喷涂技术在中国的工业应用将逐渐展开,各种新型的冷喷涂复合涂层也会随之应运而生,潜在的应用范围将涉及航空航天、石油化工、汽车制造、机械生产、医疗卫生以及电子元件等众多领域,应用前景十分广阔。

参考文献

- [1] PAPYRIN A. Cold spray technology[J]. *Adv Mater Process*, 2001, 159(9): 49—51.
- [2] ALKIMOV 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.
- [3] LI C J, LI W Y. Optimal design of a novel cold spray gun nozzle at a limited space[J]. *J Therm Spray Techn*, 2005, 14(3): 391—395.
- [4] LI W Y, LIAO H, DOUCHY G, et al. Optimal design of a cold spray nozzle by numerical analysis of particle velocity and experimental validation with 316L stainless steel powder[J]. *Mater Des*, 2007, 28(7): 2129—2137.
- [5] KLINKOV S V, KOSAREV V F, SOVA A A, et al. Deposition of multicomponent coatings by cold spray[J]. *Surf Coat Tech*, 2008, 202(24): 5858—5862.
- [6] MIL-STD-3021, Department of defense manufacturing process standard materials deposition of cold spray[S].
- [7] WANG H T, YANG G J, LI C X. Effect of heat treatment on the microstructure and property of cold-sprayed nanostructured FeAl/Al₂O₃ intermetallic composite coating[J]. *Vacuum*, 2008, 83(1): 146—152.
- [8] LUO X T, YANG G J, LI C J, et al. High strain rate induced localized amorphization in cubic BN/NiCrAl nanocomposite through high velocity impact[J]. *Scripta Mater*, 2011, 65(7): 581—584.
- [9] PHANI P S, VISHNUKANTHAN V, SUNDARARAJAN G. Effect of heat treatment on properties of cold sprayed nanocrystalline copper alumina coatings[J]. *Acta Mater*, 2007, 55(14): 4741—4751.
- [10] 黄春杰, 李文亚, 余敏, 等. 冷喷涂制备颗粒增强钛基复合材料涂层研究[J]. *材料工程*, 2013, (4): 1—5.
HUANG C J, LI W Y, YU M, et al. Investigation on particles reinforced titanium matrix composite coating fabricated by cold spraying[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2013, (4): 1—5.
- [11] 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.
- [12] STOLTENHOFF T, KREYE H, RICHTER H J. An analysis of the cold spray process and its coatings[J]. *J Therm Spray Techn*, 2002, 11(4): 542—550.
- [13] EESLEY L G, ELMOURSI A, PATEL N. Thermal properties of kinetic spray Al-SiC metal-matrix composite[J]. *J Mater Res*, 2003, 18(4): 855—860.
- [14] LI W Y, ZHANG G, LIAO H, et al. Characterizations of cold sprayed TiN particle reinforced Al2319 composite coating[J]. *J Mater Process Tech*, 2008, 202(1—3): 508—513.
- [15] ZHOU X L, MOU S J, WU X K, et al. Deposition behavior of mixed binary metallic powders in cold spraying process[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 257(24): 10628—10633.
- [16] PRICE T S, SHIPWAY P H, MCCARTNEY D G, et al. A method for characterizing the degree of inter-particle bond formation in cold sprayed coatings[J]. *J Therm Spray Techn*, 2007, 16(4): 566—570.
- [17] WANG Q, SPENCER K, BIRBILIS N, et al. The influence of ceramic particles on bond strength of cold spray composite coatings on AZ91 alloy substrate[J]. *Surf Coat Tech*, 2010, 205(1): 50—56.
- [18] TAO Y S, XIONG T Y, SUN C, et al. Effect of α -Al₂O₃ on the properties of cold sprayed Al/ α -Al₂O₃ composite coatings on AZ91D magnesium alloy[J]. *Appl Surf Sci*, 2009, 256(1): 261—266.
- [19] NOVOSELOVA T, CELOTTO S, MORGAN R, et al. Formation of TiAl intermetallics by heat treatment of cold-sprayed precursor deposits[J]. *J Alloy Compd*, 2007, 436(1—2): 69—77.
- [20] YU M, LI W Y, SUO X K, et al. Effects of gas temperature and ceramic particle content on microstructure and microhardness of cold sprayed SiCp/Al 5056 composite coatings[J]. *Surf Coat Tech*, 2013, 220: 102—106.
- [21] POIRIER D, LEGOUX J G, DREW R A L, et al. Consolidation of Al₂O₃/Al nanocomposite powder by cold spray[J]. *J Therm Spray Techn*, 2011, 20(1—2): 275—284.
- [22] WANG H T, LI C J, YANG G J, et al. Cold spraying of Fe/Al powder mixture: coating characteristics and influence of heat treatment on the phase structure[J]. *Appl Surf Sci*, 2008, 255(5): 2532—2544.
- [23] HOSOKAWA T, TAKAGI K, KWON H, et al. Multi-walled carbon nanotube-reinforced copper nanocomposite coating fabricated by low-pressure cold spray process[J]. *Surf Coat Tech*, 2012, 206(16): 3488—3494.
- [24] TRIA S, ELKEDIM O, LI W Y, et al. Ball milled Ni-Ti powder deposited by cold spraying[J]. *J Alloy Compd*, 2009, 483(1—2): 334—336.
- [25] 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]. *J Therm Spray Techn*, 2008, 17(3): 316—322.
- [26] LI W Y, ZHANG C, LIAO H, et al. Characterizations of cold-sprayed nickel-alumina composite coating with relatively large nickel-coated alumina powder[J]. *Surf Coat Tech*, 2008, 202(19): 4855—4860.
- [27] BAKSHI S R, SINGH V, BALANI K, et al. Carbon nanotube reinforced aluminum composite coating via cold spraying[J]. *Surf Coat Tech*, 2008, 202(21): 5162—5169.
- [28] FENG C, GUIPONT V, JEANDIN M, et al. B₄C/Ni composite coatings prepared by cold spray of blended or CVD-coated powders[J]. *J Therm Spray Techn*, 2012, 21(3—4): 561—570.
- [29] DEFORCE B S, EDEN T J, POTTE J K, et al. Cold spray Al-5%Mg coatings for the corrosion protection of magnesium alloys[J]. *J Therm Spray Techn*, 2011, 20(6): 1352—1358.
- [30] KIM J S, KWON Y S, LOMOVSKY O I, et al. Cold spraying of in situ produced TiB₂-Cu nanocomposite powders[J]. *Compos Sci Technol*, 2007, 67(11—12): 2292—2296.
- [31] RICHER P, JODOIN B, AJDELSZTAJN L, et al. Substrate roughness and thickness effects on cold spray nanocrystalline Al-Mg coatings[J]. *J Therm Spray Techn*, 2006, 15(2): 246—254.
- [32] KANG H K, KANG S B. Tungsten/copper composite deposits

- produced by a cold spray[J]. *Scripta Mater*, 2003, 49(12): 1169—1174.
- [33] 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.
GAO P H, YANG G J, LI Y G, et al. Influence of powder porous structure on the deposition behavior of cold sprayed nano-structured WC-Co coatings[J]. *China Surface Engineering*, 2009, 22(5): 56—61.
- [34] LI C J, YANG G J, GAO P H, et al. Characterization of nano-structured WC-Co deposited by cold spraying[J]. *J Therm Spray Techn*, 2007, 16(5—6): 1011—1020.
- [35] KIM H J, LEE C H, HWANG S Y. Fabrication of WC-Co coatings by cold spray deposition[J]. *Surf Coat Tech*, 2005, 191(2—3): 335—340.
- [36] KIM H J, LEE C H, HWANG S Y. Superhard nano WC-12%Co coating by cold spray deposition[J]. *Mat Sci Eng: A*, 2005, 391(1—2): 243—248.
- [37] SHIN S M, YOON S H, KIM Y D, et al. Effect of particle parameters on the deposition characteristics of a hard/soft-particles composite in kinetic spraying[J]. *Surf Coat Tech*, 2006, 201(6): 3457—3461.
- [38] KLINKOV S V, KOSAREV V F, SOVA A A, et al. Calculation of particle parameters for cold spraying of metal-ceramic mixtures[J]. *J Therm Spray Techn*, 2009, 18(5—6): 944—956.
- [39] YU M, LI W Y, WANG F F, et al. Effect of particle and substrate preheating on particle deformation behavior in cold spraying[J]. *Surf Coat Tech*, 2013, 220: 174—178.
- [40] SHIN S, XIONG Y M, JI Y, et al. The influence of process parameters on deposition characteristics of a soft/hard composite coating in kinetic spray process[J]. *Appl Surf Sci*, 2008, 254(8): 2269—2275.
- [41] ZHAO Z B, GILLISPIE B A, SMITH J P. Coating deposition by the kinetic spray process[J]. *Surf Coat Tech*, 2006, 200(16—17): 4746—4754.
- [42] 李海祥, 李相波, 孙明先, 等. 冷喷涂 Zn-50Al 复合涂层在海水中的耐腐蚀性能[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2010, 30(1): 62—66.
LI H X, LI X B, SUN M X, et al. Corrosion resistance of cold-sprayed Zn-50Al coatings in seawater[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2010, 30(1): 62—66.
- [43] KOIVULUOTO H, LAGERBOM J, VUORISTO P. Micro-structural studies of cold sprayed copper, nickel, and nickel-30% copper coatings[J]. *J Therm Spray Techn*, 2007, 16(4): 488—497.
- [44] 李海祥, 孙明先, 李相波, 等. 冷喷涂 65%Zn-Al 复合涂层的沉积特性[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(7): 1353—1359.
LI H X, SUN M X, LI X B, et al. Depositing characteristic of 65%Zn-Al coatings produced by cold gas dynamic spray[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(7): 1353—1359.
- [45] LEE H Y, JUNG S H, LEE S Y, et al. Alloying of cold-sprayed Al-Ni composite coatings by post-annealing[J]. *Appl Surf Sci*, 2007, 253(7): 3496—3502.
- [46] LEE H Y, JUNG S H, LEE S Y, et al. Fabrication of cold sprayed Al-intermetallic compounds coatings by post annealing[J]. *Mat Sci Eng: A*, 2006, 433(1—2): 139—143.
- [47] SPENCER K, ZHANG M X. The use of kinetic metallization to form intermetallic reinforced composite coatings by post-spray heat treatment[J]. *Surf Coat Tech*, 2009, 203(20—21): 3019—3025.
- [48] WU X K, ZHOU X L, CUI H, et al. Deposition behavior and characteristics of cold-sprayed Cu-Cr composite deposits[J]. *J Therm Spray Techn*, 2012, 21(5): 792—799.
- [49] ROLLAND G, SALLAMAND P, GUIPONT V, et al. Damage study of cold-sprayed composite materials for application to electrical contacts[J]. *J Therm Spray Techn*, 2012, 21(5): 758—772.
- [50] LI J F, AGYAKWA P A, JOHNSON C M, et al. Characterization and solderability of cold sprayed Sn-Cu coatings on Al and Cu substrates[J]. *Surf Coat Tech*, 2010, 204(9—10): 1395—1404.
- [51] 周勇, 杨冠军, 王洪铎, 等. 热处理对机械合金化 Ni/Ti 冷喷涂层金属间化合物形成的影响[J]. *焊接学报*, 2010, 31(8): 45—48.
ZHOU Y, YANG G J, WANG H D, et al. Effect of annealing treatment on formation of intermetallic phase in cold-sprayed Ni/Ti mechanical alloying coating[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2010, 31(8): 45—48.
- [52] NOVOSELOVA T, FOX P, MORGAN R, et al. Experimental study of titanium/aluminium deposits produced by cold gas dynamic spray[J]. *Surf Coat Tech*, 2006, 200(8): 2775—2783.
- [53] IRISSOU E, LEGOUX J G, ARSENAULT B, et al. Investigation of Al-Al₂O₃ cold spray coating formation and properties[J]. *J Therm Spray Techn*, 2007, 16(5—6): 661—668.
- [54] HODDER K J, IZADI H, MCDONALD A G, et al. Fabrication of aluminum-alumina metal matrix composites via cold gas dynamic spraying at low pressure followed by friction stir processing[J]. *Mat Sci Eng: A*, 2012, 556: 114—121.
- [55] 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]. *Adv Eng Mater*, 2007, 9(7): 577—583.
- [56] BU H Y, YANDOUZI M, LU C, et al. Cold spray blended Al + Mg₁₇Al₁₂ coating for corrosion protection of AZ91D magnesium alloy[J]. *Surf Coat Tech*, 2012, 207: 155—162.
- [57] SPENCER K, FABIJANIC D M, ZHANG M X. The use of Al-Al₂O₃ cold spray coatings to improve the surface properties of magnesium alloys[J]. *Surf Coat Tech*, 2009, 204: 336—344.
- [58] YANDOUZI M, RICHER P, JODOIN B. SiC particulate reinforced Al-12Si alloy composite coatings produced by the pulsed gas dynamic spray process: microstructure and properties[J]. *Surf Coat Tech*, 2009, 203(20—21): 3260—3270.
- [59] SANSOUCY E, MARCOUX P, AJDELSZTAJN L, et al. Properties of SiC-reinforced aluminum alloy coatings produced by the cold gas dynamic spraying process[J]. *Surf Coat Tech*, 2008, 202(16): 3988—3996.
- [60] LI C J, SUO X K, YANG G J, et al. Influence of annealing on the microstructure and wear performance of diamond/NiCrAl

- composite coating deposited through cold spraying[J]. Mater Sci Forum, 2010, 638—642: 894—899.
- [61] MIGUEL J M, GULEMANY J M, DOSTA S. Effect of the spraying process on the microstructure and tribological properties of bronze-alumina composite coatings[J]. Surf Coat Tech, 2010, 205(7): 2184—2190.
- [62] HU H X, JIANG S L, TAO Y S, et al. Cavitation erosion and jet impingement erosion mechanism of cold sprayed Ni-Al₂O₃ coating[J]. Nucl Eng Des, 2011, 241(12): 4929—4937.
- [63] VANSTEENKISTE T H, ELMOURS I A, GORKIEWICZ D, et al. Fracture study of aluminum composite coatings produced by the kinetic spray method[J]. Surf Coat Tech, 2005, 194(1): 103—110.
- [64] SHKODKIN A, KASHIRIN A, KLYUEV O, et al. Metal particle deposition stimulation by surface abrasive treatment in gas dynamic spraying[J]. J Therm Spray Techn, 2006, 15(3): 382—386.
- [65] SPENCER K, FABIJANIC D M, ZHANG M X. The influence of Al₂O₃ reinforcement on the properties of stainless steel cold spray coatings[J]. Surf Coat Tech, 2012, 206: 3275—3282.
- [66] LI W Y, YANG C L, LIAO H. Effect of vacuum heat treatment on microstructure and microhardness of cold-sprayed TiN particle-reinforced Al alloy-based composites[J]. Mater Des, 2011, 32(1): 388—394.
- [67] SRIVASTAVA V C, SCHNEIDER A, UHLENWINKEL V, et al. Spray processing of 2014-Al + SiCp composites and their property evaluation[J]. Mat Sci Eng: A, 2005, 412(1—2): 19—26.
- [68] 刘卫, 余敏, 李文亚. 真空热处理对冷喷涂 Ni-Al₂O₃ 复合涂层组织与显微硬度的影响[J]. 热加工工艺, 2010, 39(42): 196—198.
- LIU W, YU M, LI W Y. Effect of vacuum heat treatment on microstructure and microhardness of Ni-Al₂O₃ composite coating prepared by cold spraying[J]. Hot Working Technology, 2010, 39(42): 196—198.
- [69] 所新坤, 杨冠军, 李长久. 镍基金刚石复合涂层的冷喷涂制备[J]. 材料研究与应用, 2009, 3(1): 32—36.
- SUO X K, YANG G J, LI C J. Preparation of Ni-based alloy diamond composite coatings by cold spray[J]. Materials Research and Application, 2009, 3(1): 32—36.
- [70] 肖正涛, 李相波, 王佳, 等. 热处理对冷喷涂 Cu-20% Al₂O₃ 复合涂层耐磨性能的影响研究[J]. 材料导报, 2012, 26(3): 76—80.
- XIAO Z T, LI X B, WANG J, et al. Effect of heat treatment on tribological properties of cold-sprayed Cu-20% Al₂O₃ composite coatings[J]. Materials Review, 2012, 26(3): 76—80.
- [71] 王锋, 漆波, 陈清华, 等. 超音速冷喷涂 Cu-Al₂O₃ 复合涂层特性[J]. 材料导报, 2009, 23(6): 47—50.
- WANG F, QI B, CHEN Q H, et al. Properties of Cu-Al₂O₃ composite coating in supersonic cold gas dynamic spraying[J]. Materials Review, 2009, 23(6): 47—50.
- [72] NA H, BAE G, SHIN S, et al. Advanced deposition characteristics of kinetic sprayed bronze/diamond composite by tailoring feedstock properties[J]. Compos Sci Technol, 2009, 69(3—4): 463—468.
- [73] ZHOU X, MOHANTY P. Electrochemical behavior of cold sprayed hydroxyapatite/titanium composite in Hanks' solution[J]. Electrochim Acta, 2012, 65: 134—140.
- [74] MORIMOTO J, ONODA T, SASAKI Y, et al. Improvement of solid cold sprayed TiO₂-Zn coating with direct diode laser[J]. Vacuum, 2004, 73(3—4): 527—532.
- [75] CHERIGUI M, LI W, HAMZAOUI R, et al. Microstructure and magnetic properties of FeSiBNbCu-Al cold spray coatings[J]. Eur Phys J Appl Phys, 2008, 43(1): 79—86.
- [76] STEENKISTE T V. Kinetic sprayed rare earth iron alloy composite coatings[J]. J Therm Spray Techn, 2006, 15(4): 501—506.
- [77] DOSTA S, COUTO M, GULEMANY J M. Cold spray deposition of a WC-25Co cermet onto Al7075-T6 and carbon steel substrates[J]. Acta Mater, 2013, 61(2): 643—652.
- [78] WATANABE M, KOMATSU M, KURODA S, et al. WC-Co/Al multilayer coatings by warm spray deposition[J]. J Therm Spray Techn, 2012, 21(3—4): 597—60.
- [79] YANBOUZI M, SANSOUCY E, AJDELSZTAJN L, et al. WC-based cermet coatings produced by cold gas dynamic and pulsed gas dynamic spraying processes[J]. Surf Coat Tech, 2007, 202(2): 382—390.
- [80] 陈利修, 陈铭冷. 冷喷涂 Cu-Zn-Al₂O₃ 修复斯太尔发动机水道腐蚀区域的涂层性能分析[J]. 机械设计与研究, 2013, 29(1): 69—74.
- CHE L X, CHEN M L. The coating performance of cold spraying Cu-Zn-Al₂O₃ for repairing the waterway corrosion area of Steyr engine[J]. Machine Design and Research, 2013, 29(1): 69—74.
- [81] 张建设. 美空军研究冷喷涂技术维修 UH-60 直升机[J]. 表面工程资讯, 2012, (1): 18.
- ZHANG J S. Studying of repairing UH-60 helicopter by cold spraying of Air Force research laboratory[J]. Information of Surface Engineering, 2012, (1): 18.

基金项目: 教育部新世纪优秀人才计划资助项目(NCET-08-0463); 霍英东教育基金青年教师基金资助项目(131052); “111”引智计划资助项目(B08040)

收稿日期: 2013-05-20; 修订日期: 2013-07-13

作者简介: 李文亚(1979—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事冷喷涂及摩擦焊技术方面的研究, 联系地址: 陕西省西安市友谊西路 127 号西北工业大学材料学院(710072), E-mail: liwy@nwpu.edu.cn