

Experiment Study of the Feedstock Character Effect on Composite Coating Deposition by Cold Spray

Feng Wang¹, Xin-jing Zhou², Yang Li², Tian-tian Wu², Yi-chao Wang²

¹ Key Laboratory of Low-grade Energy Utilization Technologies and Systems (Chongqing University), Ministry of Education, Chongqing 400044, PR China

² College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing, 400044, PR China
wangfeng@cqu.edu.cn

Abstract: Cold spray is a promising new type of functional coating fabrication technology. In this paper, the composite Cu+Al₂O₃ coating was prepared by cold spray and the deposition characteristics were studied by the examination of the microstructure of the coating. Results showed that feedstock character has an important effect on the quality of the coating. Compared with Cu and Al₂O₃ coating, the composite feedstock needs higher impact velocity in order to overcome surface oxidation of Cu and smashing of Al₂O₃ to form valid bonding between the coating with substrate and within the coating. This study can be used for reference in the fabrication of metal-ceramic composite functional coating by cold spray technology.

Keywords: cold spray, functional coating, feedstock character, deposition character

颗粒特性对冷喷涂复合涂层沉积行为影响的实验研究

王锋¹, 周新晶², 李阳², 吴甜甜², 王一超²

¹ 低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室(重庆大学), 重庆, 400044

² 重庆大学动力工程学院, 重庆, 400044

Email: wangfeng@cqu.edu.cn

摘要: 冷喷涂是一种前景广阔的新型功能涂层制备技术。本文采用该技术制备了 Cu+Al₂O₃ 复合涂层。对涂层的表面微结构分析表明冷喷涂涂层沉积过程中颗粒特性差异对涂层的质量有重要的影响。与喷涂单一组分涂层的沉积过程相比, Cu+Al₂O₃ 复合涂层需要更高的撞击速度以克服沉积过程中 Cu 颗粒表面的氧化和 Al₂O₃ 颗粒的破碎才能在基板上以及涂层中形成有效的结合。研究结果对添加陶瓷材料的金属复合功能涂层的冷喷涂制备有借鉴意义。

关键词: 冷喷涂; 功能涂层; 颗粒特性; 沉积行为

1 引言

冷喷涂技术是近年发展起来的建立在合理利用空气动力学原理上的一种新型喷涂技术, 是以气体(氮气或氦气)作为动力加速粒子, 使粒子在较低的温度下以较高的速度与基体发生塑性碰撞而实现沉积。常以金属材料如铜、铝、镍、钛等^[1-4]为喷涂颗粒进行金属表面改性和功能涂层的制备, 将该技术用于制备复合涂层的研究较少, 因为复合涂层的制备过程更为复杂, 沉积行为也与金属涂层不同^[5]。然而复合功能涂层有着与常规金属涂层不同的功能和特性, 例如可以强化涂层结构、制备催化功能涂层等等, 这是单一金属冷喷涂涂层所不

能实现的功能。但冷喷涂复合涂层除受喷涂工艺参数影响外, 还受喷涂颗粒材料、形状、质量比、尺寸等的影响, 且涂层的沉积过程比单一金属涂层更加复杂^[6]。有鉴于此, 本文选择了形状和变形性能都有较大差别的两种材料作为喷涂颗粒制备复合涂层, 通过分析复合涂层的微结构来研究其沉积特性以及与单一组分冷喷涂涂层沉积特性的差异。

2 试验

冷喷涂材料选择Cu和Al₂O₃颗粒为冷喷涂粉末。其中Cu为树枝状结构, 外形极不规则, 因此其外表面积也较大; 此外Cu的质地较软, 容易变形。而Al₂O₃颗粒为球状, 每一颗粒又由大量微晶组成, 不易变形且受撞击

国家自然科学基金资助项目(50906104); 中央高校基本科研业务费 No.CDJZR10140010 资助; 重庆大学大学生科研训练计划项目

易碎。而复合涂层的喷涂粉末则以Cu和 Al_2O_3 粉末按质量比7:3均匀混合后作为喷涂颗粒,这样两种喷涂颗粒的特性差别较大,见图1,Cu和 Al_2O_3 颗粒的尺寸在50 μm -100 μm 范围内。基板采用尺寸为60mm $\times$ 50 mm $\times$ 0.5mm的铝板。在自行设计的喷管和冷喷涂系统上进行Cu、 Al_2O_3 和复合涂层的制备,主要工艺参数如下:N₂为工作气体,送粉和加热气体压力分别为1.6MPa和1.4MPa;加热气体温度350 $^{\circ}\text{C}$;喷管出口至基板距离20mm;喷管喉部直径1.5mm,出口直径2.6mm;铝板表面用丙酮和去离子水清洗处理。以捷克TESCAN公司VEGAI LMU型扫描电镜及其配备的能谱探头对制备的涂层进行表面形貌和元素构成分析。

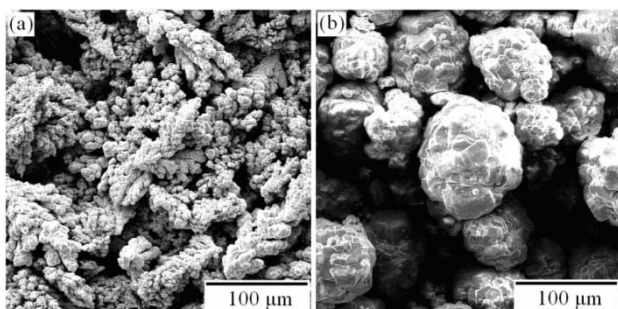


Figure 1. The morphology of the Cu and Al_2O_3 powders.

图 1. 冷喷涂 Cu 和 Al_2O_3 颗粒的微观形貌

3 结果与讨论

3.1 冷喷涂 Cu 和 Al_2O_3 涂层

冷喷涂制备的Cu和 Al_2O_3 涂层微观形貌见图2。由图中可以看出,Cu颗粒与基板猛烈撞击后发生严重变形,在涂层中已不能看出Cu颗粒原始的树枝状结构;然而在沉积颗粒与颗粒的交界处,Cu微晶晶枝的变形不够充分,相互之间结合不够紧密,形成较大的孔隙率并造成表面较粗糙。由于不规则的Cu颗粒在冷喷涂过程中所获得的载气气流拖力较大,因此获得较高的撞击速度,颗粒的主体部分与基板撞击后变形充分,扁平率较大,涂层较为致密;而边缘处受到临近颗粒边缘晶枝的影响,形成不够紧密的机械咬合结合。此外,Cu颗粒微晶边缘在沉积中的氧化也可能造成其相互之间结合不良。因此冷喷涂不规则颗粒要形成良好结合需要更高的撞击速度。

与Cu涂层相比,冷喷涂 Al_2O_3 所形成的涂层表面也较为粗糙。然而其粗糙的主要原因是颗粒撞击基板过程

中发生了破碎,破碎后的 Al_2O_3 碎片与基板相互作用导致基板变形而形成有效结合,如图2所示。从 Al_2O_3 涂层与Al基板形成的界面可以看出,尽管 Al_2O_3 颗粒发生了破碎,其碎片还将Al基板表面的氧化膜挤破,使其露出新鲜金属并形成了射流,因此尽管 Al_2O_3 材料不易变形,还是能和金属基板形成有效结合。说明在基板和喷涂材料中,只须其一满足可变形条件,就能经冷喷涂形成有效涂层。

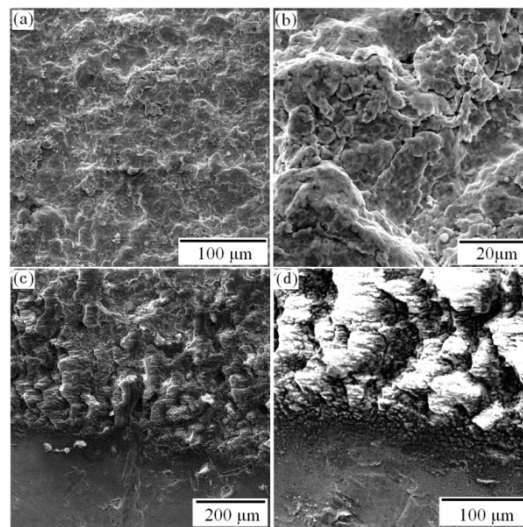


Figure 2. Morphology of cold sprayed Cu (a, b)、 Al_2O_3 (c, d) coating.

图 2. 冷喷涂 Cu (a, b)和 Al_2O_3 (c, d)涂层微观形貌

3.2 冷喷涂 Cu+ Al_2O_3 复合涂层

复合涂层的制备过程中,Cu、 Al_2O_3 颗粒之间相互影响,导致涂层的沉积更加复杂。从图3可以看出,无论是Cu+ Al_2O_3 复合涂层表面(a, b)还是背面(c, d),涂层中的Cu和 Al_2O_3 分布都不均匀。涂层剥落后的基板表面微观形貌(e, f)中,也可发现残留的Cu和 Al_2O_3 分布不均匀,这是冷喷涂复合涂层中需要解决的一个主要问题。与纯Cu涂层相比,复合涂层中Cu的变形更加不充分,见图3(b),其中部分Cu颗粒还保留了其微晶结构,Cu颗粒和破碎 Al_2O_3 颗粒之间的结合较差,存在较大孔隙。有文献表明在金属涂层中加陶瓷涂层可以强化涂层结构和降低孔隙率,而本研究表明,在陶瓷颗粒存在破碎时,陶瓷材料对金属涂层结构的强化会受到影响。虽然陶瓷颗粒与基板的撞击能形成有效结合,但是陶瓷颗粒和金属颗粒的在涂层表面的横向结合需要金属颗粒边缘更大的变形以配合不变形的陶瓷材料。因此复合涂层

的制备需要更高的颗粒撞击速度以使得陶瓷碎片融入复合涂层的金属结构中而形成有效的结合。

涂层的背面分析是通过弯曲基板,将涂层沿着涂层与基板的界面掰断得到,见图3(c, d)。与涂层剥落后的基板表面微观形貌(e, f)对比分析表明, $\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合涂层存在一定的孔隙率;此外还发现复合涂层中Cu微晶在强力作用下发生断裂,也说明金属组分Cu与基板形成的结合较为紧密。而涂层中孔隙大多形成在Cu和 Al_2O_3 颗粒的界面处,说明涂层中两种组分的结合机理和涂层与基板的结合机理可能存在较大的差异,分析表明组分之间的结合以机械咬合为主。

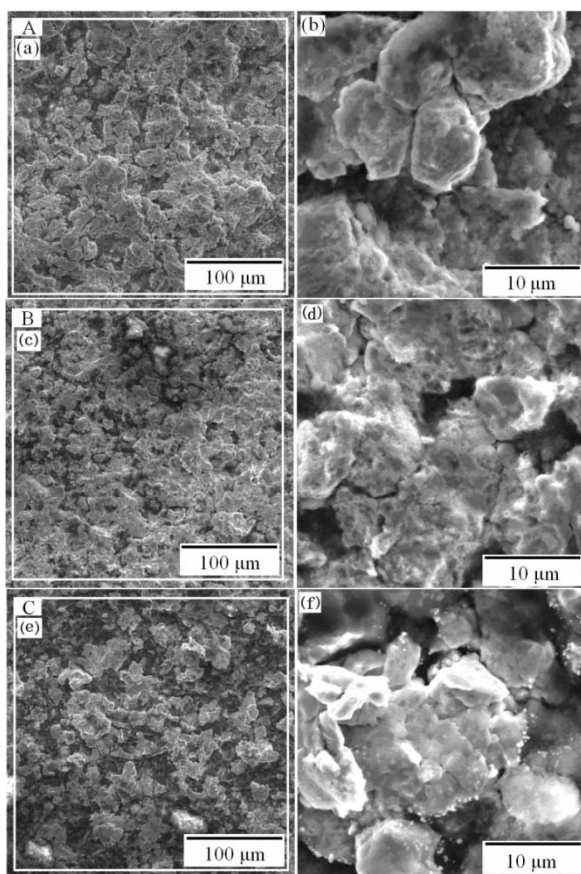


Figure 3. The morphology of cold sprayed $\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3$ composite coating front surface(a, b), back surface(c, d) and substrate surface after peeling off of the coating(e, f).

图 3. 冷喷涂 $\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合涂层表面(a, b)、背面(c, d)及涂层剥落后的基板表面微观形貌(e, f)

对 $\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合涂层与基板的结合的界面和断面分析表明,复合涂层中的颗粒速度可能小于单一的Cu或者 Al_2O_3 颗粒在涂层制备中的速度,因为在涂层与基板的界面处没有发现涂层挤破基板表面氧化层并形成

金属射流的现象,见图4(a);而从涂层与基板的断面中也发现涂层和基板存在结合不良之处,见图4(b)。此外断面处的两种组分分布较表面处的组分分布均匀,涂层表面处 Al_2O_3 含量较大。从断面处Cu的分布情况可以推断涂层形成了约3层,厚度在 $150 \mu\text{m}$ 左右,以喷涂Cu颗粒 $75 \mu\text{m}$ 的平均尺度计算,喷涂Cu颗粒在涂层中的扁平率在0.67左右,主要是由于Cu边缘处变形不充分造成,而Cu颗粒主体和中心部分的扁平率应低于此值。因此需要更高的颗粒速度以提高涂层和基板的结合和强化涂层结构。

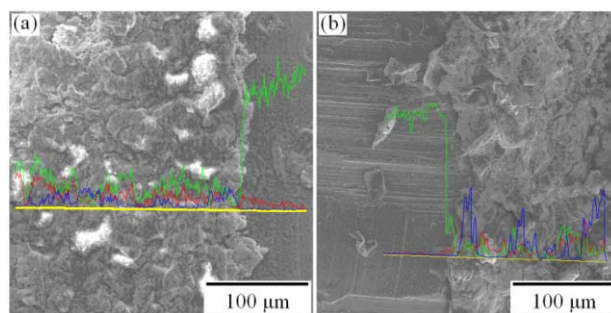


Figure 4. The morphology and EDX analysis of coating/substrate interface and cross section.

图 4. 冷喷涂复合涂层/基板界面和断面微观形貌(绿线为 Al, 红线为氧, 蓝线为铜元素)

对复合涂层表面(A)、背面(B)中的元素分析结果见表1。与原始喷涂粉末成分相比,其中Cu和Al元素的含量都有所降低,而O的含量有所增加,说明Cu颗粒沉积过程中发生了氧化。由于Cu颗粒为树枝状结构,外表面积较大,因此容易在沉积过程中与基板表面扩散到射流区域的氧气反应发生氧化,通常这样的氧化多出现在Cu颗粒枝状外形的边缘,更加恶化了涂层沉积过程中颗粒间的结合,这也是制备复合涂层中需要解决的一个问题。涂层中的C可能来自外界的污染。而剥落涂层后的基板表面Cu含量大大减少,Al含量大量增多,说明分析中基板中的Al相进入了分析范围。

Table 1. EDX analysis of the $\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3$ composite coating.
表 1. 冷喷涂 $\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合涂层的 EDX 分析

样品	组成 [Wt%]			
	Cu	Al	O	C
A	60.89	13.48	21.81	3.81
B	65.51	13.39	17.42	3.68
C	36.28	34.38	25.96	3.37

混合粉末	70.00	15.88	14.12	0
注: A: Front surface; B: Back surface; C: Substrate after peeling off of the coating.				

4 结论

采用冷喷涂技术成功制备了喷涂颗粒特性差异较大的Cu+Al₂O₃复合涂层。对金属Cu涂层、陶瓷Al₂O₃涂层和复合涂层的微结构分析表明,与单一Cu和Al₂O₃涂层的制备过程相比,复合涂层在基板上的沉积过程是相对恶化的。涂层与基板的结合和涂层内颗粒间的结合主要以机械咬合为主,这主要是由于外表面积较大的Cu颗粒边缘的氧化和易碎的Al₂O₃颗粒在沉积中的破碎导致的,因此复合涂层的制备需要更高的颗粒撞击速度以克服上述不利因素的影响。

References (参考文献)

[1] GUO Hui-hua,ZHOU Xiang-lin,WU Xiang-kun et.Preparation and

simulation of cold sprayed copper coatings on metal substrate[J].Transactions of Materials and Heat Treatment , 2009(6): 158-163.

郭辉华,周香林,巫湘坤,等.几种金属基板上冷喷涂铜涂层的试与模拟[J].材料热处理学报,2009(6): 158-163.

[2] T. H. Van Steenkiste, J. R. Smith, R. E. Teets. Aluminum coatings via kinetic spray with relatively large powder particles[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 154(2-3): 237-252.

[3] L. Ajdelsztajn, B. Jodoin, J. M. Schoenung. Synthesis and mechanical properties of nanocrystalline Ni coatings produced by cold gas dynamic spraying [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3-4):1166-1172.

[4] Chang Jiu Li, Wen Ya Li. Deposition characteristics of titanium coating in cold spraying [J].Surface and Coatings Technology, 2003, 167 (2-3): 278-283.

[5] GAO Pei-hu. YANG Guan-jun. LI Yi-gong et. Preparation of bimodal WC-12Co coatings by cold spraying. Materials Research and Application.2009 (1): 44-48.

高培虎,杨冠军,李毅功等.双尺度结构WC-12Co涂层的冷喷涂制备[J].材料研究与应用,2009 (1): 44-48.

[6] S.V. Klinkov, V.F. Kosarev, A. A. Sova, et al. Deposition of multicomponent coatings by cold spray[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(24, 15): 5858-5862.