

特约专栏

非金属材料表面冷喷涂金属化的研究现状及展望

张志杰, 苏聪聪, 邵照峰, 廖红丽,
丁星星, 张 玲, 车翰卿

(重庆大学材料科学与工程学院 教育部轻合金材料国际合作联合实验室, 重庆 400044)

摘 要: 冷喷涂是一种快速发展的固态粉末沉积技术, 具有喷涂温度低、沉积效率高、制造速度快等特点, 在金属涂层制备、受损零部件修复、增材制造等方面已有广泛的研究与应用。传统冷喷涂工艺的基体材料一般是金属材料, 其沉积过程的机理研究也较为成熟。近年来, 随着众多工业领域对复合材料的需求进一步提升, 通过冷喷涂技术在非金属材料表面制备金属涂层(表面金属化)受到了不同领域众多研究者的关注。总结了目前已报道的使用冷喷涂工艺在聚合物和陶瓷等非金属材料表面制备金属涂层的相关结果, 围绕几种常用的高分子和陶瓷基体材料, 分析了非金属基体材料上冷喷涂沉积金属涂层的结合机理, 并在此基础上讨论了冷喷涂工艺参数和材料参数对非金属材料表面冷喷涂金属化的影响。

关键词: 冷喷涂; 金属涂层; 非金属基体; 表面金属化; 结合机理

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)02-0102-13

引用格式: 张志杰, 苏聪聪, 邵照峰, 等. 非金属材料表面冷喷涂金属化的研究现状及展望[J]. 中国材料进展, 2024, 43(2): 102-114.

ZHANG Z J, SU C C, SHAO Z F, *et al.* Overview: Cold Spray Metallization of Non-Metallic Materials[J]. Materials China, 2024, 43(2): 102-114.

Overview: Cold Spray Metallization of Non-Metallic Materials

ZHANG Zhijie, SU Congcong, SHAO Zhaofeng, LIAO Hongli,
DING Xingxing, ZHANG Ling, CHE Hanqing

(International Joint Laboratory for Light Alloys (MOE), College of Materials Science and Engineering,
Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Cold spray is a rapidly developing, solid-state powder deposition technology that features low spraying temperature, high deposition efficiency, and high building rate. It has been widely studied and has broad applications in areas including metal coating fabrication, damaged parts repairing, and additive manufacturing. Conventionally, the substrate materials for cold spray are usually metallic materials, and the corresponding bonding mechanism has been well investigated. In recent years, as the demands for composite materials are increasing in a wide range of industries, depositing metallic coatings onto non-metallic substrates (also known as surface metallization) using cold spray has attracted attention. This review summarizes previous research results on cold spray metallization of polymers and ceramics. Based on various commonly used polymeric and ceramic materials, the mechanisms of cold spraying metals onto non-metallic substrate materials are discussed, and the influence of process parameters and material parameters on cold spray metallization is analyzed.

Key words: cold spray; metallic coatings; non-metallic substrates; surface metallization; bonding mechanism

1 前 言

非金属材料一般包括有机高分子材料(例如各种塑料、纤维、树脂等)和无机非金属材料(例如陶瓷、玻璃等)^[1]。与金属材料相比, 非金属材料通常具有轻质、低成本等优点, 但非金属材料大都是热和电的不良导体。

收稿日期: 2023-08-07 修回日期: 2023-10-27

第一作者: 张志杰, 男, 1998 年生, 硕士研究生

通讯作者: 车翰卿, 男, 1986 年生, 教授, 博士生导师,

Email: hanqing.che@cqu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202308010

因此, 非金属材料在工程中的应用范围往往受到制约^[2]。通过表面处理将非金属材料表面金属化, 可以在非金属材料表面形成一层金属层, 使非金属材料表面获得一些金属特有的性能, 同时有效保留其非金属的固有优点(例如高比强度), 使之成为一种复合材料, 从而拓展了非金属材料在工程上的应用。

非金属材料表面金属化后, 不仅可以使之具有金属的光泽和外观, 同时也可以提高其导电、导热、导磁的能力以及各种力学性能和热稳定性。非金属材料金属化的应用可分为装饰性和功能性2种。装饰性应用主要集中在国内外汽车制造、家电等行业。功能性应用主要集中在航空用复合材料的抗雷击防护^[3]、印刷电路板的加工^[4]、电子仪器的静电屏蔽和电磁屏蔽^[5]、材料的耐磨性能的提升^[6]等方面。

非金属材料表面金属化的方法有很多, 常用的有化学镀、气相沉积、金属粉末喷涂等方法。化学镀工艺的优点是效率高、成本低, 且该工艺对于待镀基体的材料、形状和大小都没有限制; 但化学镀工艺最大的缺点是化学试剂会带来环境污染^[7]。气相沉积技术是一种获得微米级厚度薄膜的技术, 一般分为物理气相沉积(physical vapor deposition, PVD)和化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)。物理气相沉积工艺简单、无污染, 但设备相对复杂; 而化学气相沉积工艺虽然设备简单、工艺灵活, 但污染却相对更严重^[8]。传统的热喷涂技术也已应用于非金属材料的表面金属化, 主要工艺包括火焰喷涂^[9]、电弧喷涂^[10]和等离子喷涂^[11]。热喷涂具有喷涂材料的选择范围广、涂层制备的灵活性高和速度快等优点, 但此前的研究表明热喷涂金属化沉积的涂层与基体结合较差且孔隙率高^[12]。此外, 热喷涂过程中的高温容易对热敏感材料造成热损伤^[13]。

冷喷涂技术源自20世纪80年代, 又称冷气体动力喷涂(cold gas dynamic spray, CGDS), 是一种基于空气动力学原理的固态粉末沉积技术。冷喷涂的过程如图1所示, 其原理是将一定温度与压力的气体(氮气、氦气、压缩空气等)送入拉瓦尔喷嘴, 产生超音速气流, 同时将具有一定粒径的金属粉末颗粒送入到高速气流中; 粉末经过加速加热, 通常在固态下高速撞击基体表面, 发生大塑性变形并沉积在基体表面^[14]。冷喷涂与化学镀工艺相比有着工艺简单、绿色环保等优点。相比于气相沉积技术中常见的纳米级或微米级的薄膜厚度, 冷喷涂涂层厚度可以轻松达到毫米级, 且具有更高的制备速率(可达25 kg/h)^[15]。而与传统热喷涂工艺相比, 冷喷涂过程的温度相对较低, 降低了喷涂过程中金属粉末氧化和基体材料热损伤的风险^[16], 并且冷喷涂过程中高的撞

击速度也可以提升涂层与基体的结合强度、降低沉积材料中的孔隙率^[17]。由此可见, 冷喷涂是一种理想的非金属材料表面金属化的工艺。

本文总结了通过冷喷涂工艺实现非金属材料表面金属化的研究现状, 分别针对高分子基体和陶瓷基体讨论冷喷涂金属化过程中金属涂层与基体的结合机理, 并在此基础上分析冷喷涂工艺参数和材料参数对非金属材料表面冷喷涂金属化的影响, 总结目前相关方向研究所面临的共性问题, 并对未来相关方向的研究给出建议。

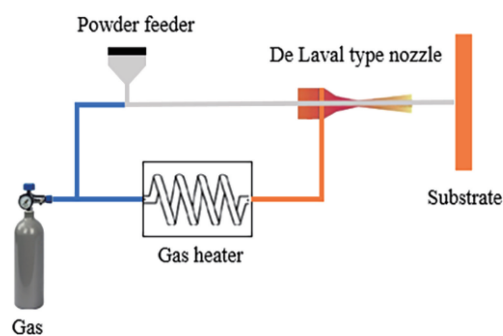


图1 冷喷涂系统示意图

Fig. 1 Schematic illustration of a cold spray system

2 高分子材料的冷喷涂金属化

高分子和高分子基复合材料由于低密度和高比强度等优点^[18], 在飞机、船舶、汽车和电力等领域的应用逐渐增多^[19]。但是, 高分子材料的力学性能较差, 导电性差且工作温度低, 这些都限制了其在工程领域的进一步应用。表面金属化可以有效改善高分子材料的上述缺点, 相关技术已经在众多工业领域受到越来越多的关注。高分子材料表面金属化可以通过不同工艺方法实现, 其中冷喷涂由于工作温度较低, 金属颗粒的氧化和基体材料的热损伤可以得到有效控制, 因此是一种在高分子材料上涂覆金属涂层的理想方法。由于喷涂过程中金属氧化程度低, 冷喷涂制备的金属涂层相比于高温热喷涂制备的涂层具有更高的导电性, 这对于以提高导电性能为目的的应用尤为重要^[20, 21]。图2为常见工程高分子材料碳纤维增强复合材料(carbon fiber reinforced plastics, CFRP)和聚醚醚酮(PEEK)上冷喷涂沉积的金属涂层示例^[22, 23]。

高分子材料通常可分为热塑性高分子材料和热固性高分子材料2类^[24]。热塑性高分子材料的分子结构特点为线型高分子化合物, 受热不发生线型分子间交联, 其通常可以反复加热软化或熔化成任意形状^[25]。比如工程中常见的聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯(PE)、聚醚酰亚胺(PEI)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)等塑料都属于热塑性高分子材料。热固性高分子材料是刚性材料,

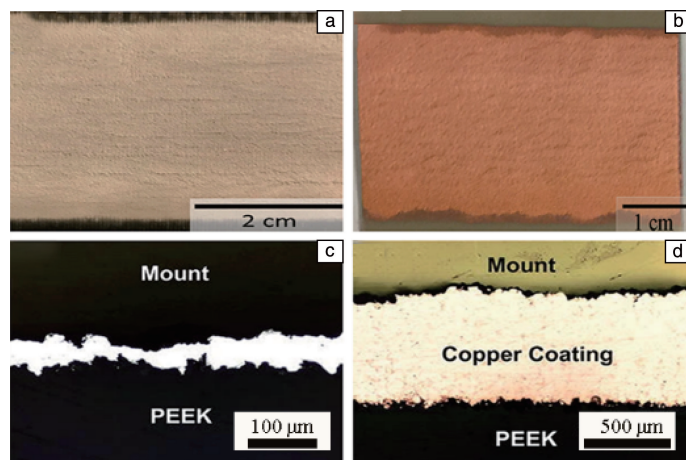


图 2 高分子材料上冷喷涂沉积的金属涂层: CFRP—Sn 基涂层(a)和 PEEK—Cu 涂层(b)的表面照片^[22]; PEEK—Sn 涂层(c)和 PEEK—Cu 涂层(d)的截面显微组织照片^[23]

Fig. 2 Cold sprayed metallic coatings on common polymers: top surface images of a Sn-base coating on CFRP (a)^[22] and a Cu coating on PEEK (b); optical micrographs showing the cross sections of Sn-coated PEEK (c) and Cu-coated PEEK(d)^[23]

并且是网络高分子材料,其中链运动受到高度交联的极大限制^[26],在加热时发生降解而非熔化。比如酚醛塑料、环氧塑料、氨基塑料、醇酸塑料等塑料都属于热固性高分子材料。热塑性和热固性高分子材料的不同性质决定了其在冷喷涂沉积金属粉末过程中会产生不同的喷涂效果^[27, 28]。此外,CFRP 是目前常见的高分子基复合材料,通过在高分子基体中加入碳纤维提升了材料的强度^[29]。CFRP 可以满足航空航天等高端工业领域对高比强度材料的需求,已广泛用于最新一代的飞机中(如波音 787、空客 350 等)^[3]。CFRP 的力学性能取决于许多因素,包括碳纤维的百分比和所用基体的类型^[30],其基体材料通常也分为热塑性(例如 PEEK)和热固性(例如环氧树脂)这 2 种。

2.1 高分子材料冷喷涂金属化的研究现状总结

表 1 总结了截至目前成功使用冷喷涂在高分子材料上制备金属涂层的研究成果。就涂层材料而言,Sn, Al, Cu 是在高分子材料上冷喷涂金属化形成沉积较多的涂层材料,而 Sn, Al, Cu 的涂层均可以大幅提升高分子材料的导电性^[3]。生物应用方面,在聚二甲基硅氧烷(PDMS)材料表面沉积 Ti 可以增强高分子材料的生物相容性,使其具有作为骨修复手术中的植入材料的潜力^[31];而在高分子表面嵌入 Cu 颗粒则可以实现防止海洋生物附着的目的^[32-34]。

从基体材料的角度,高分子材料表面冷喷涂金属化的研究大多都集中在 PEEK 和 CFRP 基体上。相比于其他高分子材料,热塑性的 PEEK 和 PEI 通常可以成功实现冷喷涂金属化,冷喷涂沉积 Cu, Al, Sn, Ti 等材料时均可以形成连续涂层^[20, 23, 28, 35-38]。PVC 基体的冷喷涂金

属化相比于 PEEK 和 PEI 基体更困难,虽然可以形成 Sn 涂层,但 Cu 的沉积效率非常低(低于 7%)^[27, 39]。而在 ABS 基体上仅可以冷喷涂沉积 Sn 和 Sn 基涂层(注:Rokni 等^[35]报道可以在 ABS 上沉积 Al 及 7075 涂层),而冷喷涂 Cu 时大都仅能形成颗粒嵌入。相比而言,热固性高分子材料更难实现冷喷涂沉积,目前鲜有成功案例的报道。对于 CFRP 材料,热塑性 CFRP 同样比热固性 CFRP 更容易沉积连续涂层。PEEK 基体的 CFRP 材料上可以成功制备 Cu^[40]、Al^[40, 41]等涂层,但在热固性的环氧树脂(Epoxy)基 CFRP 上仅可以成功沉积低熔点的 Sn 涂层。

除了表 1 列出的结果以外,还有许多针对高分子材料冷喷涂金属化的尝试未能获得连续涂层。Zhang 等^[42]和 Rokni 等^[35]在 ABS 基体上冷喷涂 Al,没有形成连续涂层。Lupoi 等^[43]以及 Maiachowska 等^[44]在尼龙 6(PA6)基体上冷喷涂 Cu,也未成功形成涂层。Lupoi 等^[43]在聚碳酸酯(PC)、ABS 工程塑料(PC/ABS)、聚苯乙烯(PS)、聚丙烯(PP)、玻璃纤维复合材料(Epoxy-GFRP)基体上尝试冷喷涂沉积 Al 和 Cu,但均没有形成连续涂层。Rubino 等^[45]在 Epoxy-GFRP 基体上冷喷涂 Cu 也没有获得成功沉积。Che 等的研究表明,冷喷涂 Al 和 Cu 时无法在 Epoxy-CFRP 基体上形成涂层^[3];在 PEEK、PEI、ABS、Epoxy-CFRP 多种高分子基体上,均无法形成连续的 Fe 涂层^[23]。由于冷喷涂过程中颗粒的撞击速度高,直接冷喷涂通常会造成高分子材料表面发生严重侵蚀,因此部分学者选择通过使用中间层来减少侵蚀,帮助实现涂层沉积^[21, 39, 45-50]。

综上,在高分子材料表面冷喷涂沉积金属粉末时,能够形成连续涂层的粉末和基体材料的组合较少,且对

表1 高分子材料冷喷涂金属化的研究成果总结

Table 1 Summary of literature results on cold spray metallization of polymeric materials

Substrate material (interlayer, if any)	Cold spray powder	Deposition efficiency/%	Coating thickness/ μm	Adhesion strength/MPa	Adhesion test standard
ABS ^[35]	7075 Al	—	120~240	9.0~10.3	ASTM-D4541
ABS ^[35]	Al	—	45~200	9.0~15.9	ASTM-D4541
ABS ^[19]	Sn	—	91~213	1.3~8.7	ASTM-C633
ABS ^[23]	Sn	0~13	—	—	—
ABS ^[51]	Sn, SnZn, SnBi	1~78	—	0~15.6	ASTM-C-633
Epoxy (Sn) ^[39]	Cu	—	~1000	3.7~6.1	EN-15340
PP ^[51]	Sn, SnZn, SnBi	13~82	—	—	—
PEEK ^[35]	7075Al	32	115~150	17.2~24.1	ASTM-D4541
PEEK ^[35]	Al	74	1100~3100	7.6~11.7	ASTM-D4541
PEEK ^[36]	Al	5~35	—	0~23.0	DIN-EN 582
PEEK ^[37]	Al	30~80	230~1150	0.2~4.6	GB/T8642
PPEK ^[52]	Al-Al ₂ O ₃	40~49	—	7.9~12.4	ASTM-C633
PEEK ^[53]	Al-Al ₂ O ₃	-20~50	~1000	3.2~7	ASTM-C633
PEEK ^[20]	Cu	—	175~423	—	—
PEEK ^[38]	Cu	70	160	—	—
PEEK ^[23]	Cu	0~80	—	—	—
PEEK ^[28]	Ti	—	1000	—	—
PEEK ^[23]	Sn	0~5	—	—	—
PA6 ^[54]	Al	—	600	0.5~4.0	PN-EN 582
PA6 ^[55]	Al, Sn	—	80~500	2.0~6.0	PN-EN 582
PA6 ^[44]	Cu, Sn-Al	0~31	0~50	3.6	PN-EN 582
PA6 ^[43]	Sn	—	45	—	—
PA6 ^[51]	Sn, SnZn, SnBi	11~80	—	—	—
PA6 ^[56]	Sn	—	23~120	—	—
PA66 ^[57]	Al	—	50~640	—	—
PC ^[58]	Al	—	450~550	—	—
PC ^[51]	SnZn, SnBi	6~67	—	—	—
PE ^[51]	SnBi	75	—	—	—
PEI ^[35]	7075Al	19	85~110	22.8~26.9	ASTM-D4541
PEI ^[35]	Al	49	525~2050	0~6.9	ASTM-D4541
PEI ^[23]	Cu	0~75	—	—	—
PET ^[59]	Sn	—	45.5	—	—
PET ^[60]	Sn	—	35	—	—
PS ^[43]	Sn	—	45	—	—
PVC ^[39]	Sn	49	—	—	—
PVC (Cu) ^[39]	Cu	25~28	800~1000	1.2~2.6	EN 15340
PVC (Sn) ^[39]	Cu	30~34	800~1000	4.5~6.3	EN 15340
BMI-CFRP (Al-Epoxy) ^[47]	Al	—	—	21.5	ISO 5210
Epoxy-CFRP ^{EP} (Ni, Cu) ^[21]	Cu	7~10	150	—	—
Epoxy-CFRP ^{EP} (Ni, Cu) ^[48]	Cu	6.7~10	~240	—	—
Epoxy-CFRP ^{EP} (Ni, Cu) ^[48]	Cu	—	—	1.5~3.0	ASTM-C633
Epoxy-CFRP ^[23]	Sn	4	—	—	—
Epoxy-CFRP ^[48]	Sn	—	-250	—	—
Epoxy-CFRP * ^[61]	Sn	—	161~1000	—	—

续表

Substrate material (interlayer, if any)	Cold spray powder	Deposition efficiency/%	Coating thickness/ μm	Adhesion strength/ MPa	Adhesion test standard
Epoxy-CFRP * [62]	Sn	—	—	-1.7~2.3	ASTM-D4541
Epoxy-CFRP * [3]	Sn	15	—	7.6	ASTM-C633
Epoxy-CFRP [63]	Sn-Al	6~24	70~290	—	—
Epoxy-CFRP [64]	Sn-Zn, Sn-Cu	2~44	—	—	—
Epoxy-CFRP [65]	Sn-other metals	11~21	—	—	—
Epoxy-CFRP (Cu) [49]	Zn	—	—	9.4~18.9	EN-15340
Epoxy-GFRP [45]	Cu	—	186~266	—	—
Epoxy-GFRP [45]	Ti	—	163~323	—	—
Epoxy-GFRP (Ti) [45]	Al-Sn	—	1.7	—	—
Epoxy-GFRP (Ti) [45]	Al	—	2	—	—
Onyx-CFRP [66]	AlSi10Mg	—	50~140 (height)	4.0	ASTM-D4541
PP-GFRP * [67]	AlSi10Mg	—	13~33	—	—
PP-GFRP * [67]	AlSi10Mg	—	—	3.0~5.8	ASTM-D4541
PP-GFRP [68]	316L	—	16~33 (height)	—	—
PEEK-CFRP [65]	Sn-other metals	12~23	—	—	—
PEKK-CFRP# [41]	7075Al	—	900	11.7	ASTM-D4541
PEKK-CFRP# [41]	Al	—	1200	18.3	ASTM-D4541
PEEK-PP-CFRP [40]	Al	—	-500	—	—
PEEK-PP-CFRP (Al) [40]	Cu	—	—	-2.3	GB/T8642
PC/ABS [43]	Sn	—	45	—	—

Notes: #: He gas used; EP: electroplating; PET: polyethylene glycol terephthalate; *: carbon fiber crack; BMI: bismaleimide

于大多数粉末-基体材料体系而言，粉末的沉积效率往往较低，所沉积涂层与基体的结合强度也较差（多为 10 MPa 以下）。

2.2 高分子材料冷喷涂金属化的结合机理

冷喷涂金属化时金属和高分子基体的结合机理与传统在金属基体上沉积金属时的结合机理不同。当在金属基体上冷喷涂金属时，颗粒通常是通过机械互锁和冶金结合（绝热剪切失稳）的方式形成结合^[69]，而金属颗粒和高分子基体的力学性能差异较大，难以发生绝热剪切失稳^[70]。Che 等^[23]提出，在 高分子基体上冷喷涂沉积金属涂层应被视为一个两步过程，即第一层沉积过程（发生在

金属颗粒和高分子基体之间）和堆积过程（发生在金属颗粒和先前沉积的金属涂层之间），相关机理如图 3 所示。该观点认为，每一步沉积过程都有相应的沉积“窗口”，即沉积“窗口”和堆积“窗口”。为了获得厚涂层，沉积“窗口”和堆积“窗口”需要有重合，以保证在第一层上进一步堆积的同时第一层不发生侵蚀（颗粒速度超过金属粉末的临界速度，但低于第一层的侵蚀速度）。以 PEEK 或 PEI 基体冷喷涂 Cu 为例（如图 3a 所示），如果在条件 2 下喷涂可以获得厚的 Cu 涂层。而 Cu 颗粒在 ABS 和 CFRP 以及 Fe 在多种高分子基体上冷喷涂均没有沉积窗口（如图 3b 和 3c 所示）。

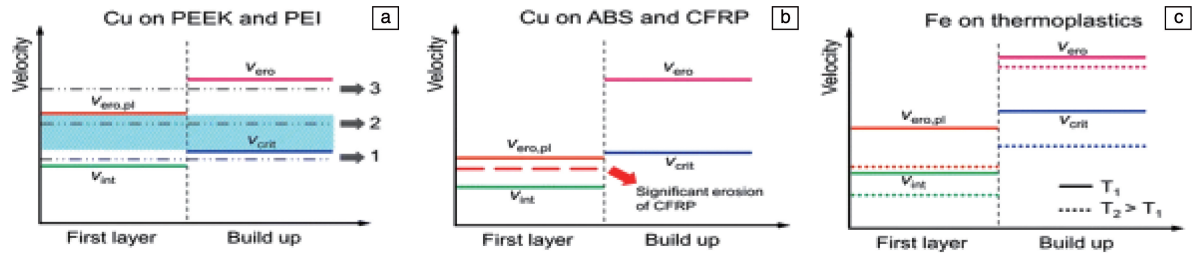


图 3 在 高分子基体上冷喷涂金属时的第一层沉积和后续堆积沉积的窗口示意图^[23]

Fig. 3 Schematic diagrams showing the windows for developing the first layer and coating buildup when cold spraying metals onto polymer substrates^[23]

Che 等^[70] 进而分析了不同温度下单个铜颗粒在不同高分子基体上的沉积行为。图 4 所示为不同基体上冷喷涂沉积的 Cu 颗粒。在 425 °C 冷喷涂时, 沉积在低碳钢表面的 Cu 颗粒发生了明显的塑性变形(图 4c), 对应了传统的绝热剪切失稳机制, 而在不同高分子材料上沉积的 Cu 颗粒均未观察到这种塑性变形。Tang 等^[71] 通过数值模拟系统研究了 Cu 颗粒冲击 PEEK 基体的过程, 模拟结果也证明了该过程中基体塑性变形占主导而颗粒未发生塑性变形。实验和模拟结果均证实了金属颗粒在基体上沉积时, 绝热剪切失稳机制不再适用, 金属与高分子基体的结合只能通过机械互锁来实现。对于热塑性高分子材料, 其容易发生热软化并形成颗粒嵌入(图 4f 和 4g), 因此形成沉积。但过度嵌入可能会导致基体受

损发生侵蚀(图 4d), 而颗粒嵌入不足(图 4i)也不利于形成良好的沉积, 这也导致了沉积窗口相对狭窄。对于热固性高分子材料, 由于基体难以发生热软化, 金属颗粒无法有效嵌入基体(如图 4a 和 4b)。

对于热固性材料和热固性基体的复合材料, Che 等^[3] 在 CFRP 基体上冷喷涂 Sn 时提出了一种“裂缝填充”机制, 图 5 为该机制的示意图。该机制假设接近熔化或部分熔化的 Sn 颗粒撞击基体时在 CFRP 表面引入微裂纹, 同时熔化部分填充裂缝形成与基体的机械互锁, 此后的颗粒与第一层撞击形成涂层。由于该机理中熔化是一个重要前提, 因此只有低熔点的材料(例如 Sn)容易在热固性 CFRP 基体上形成涂层。

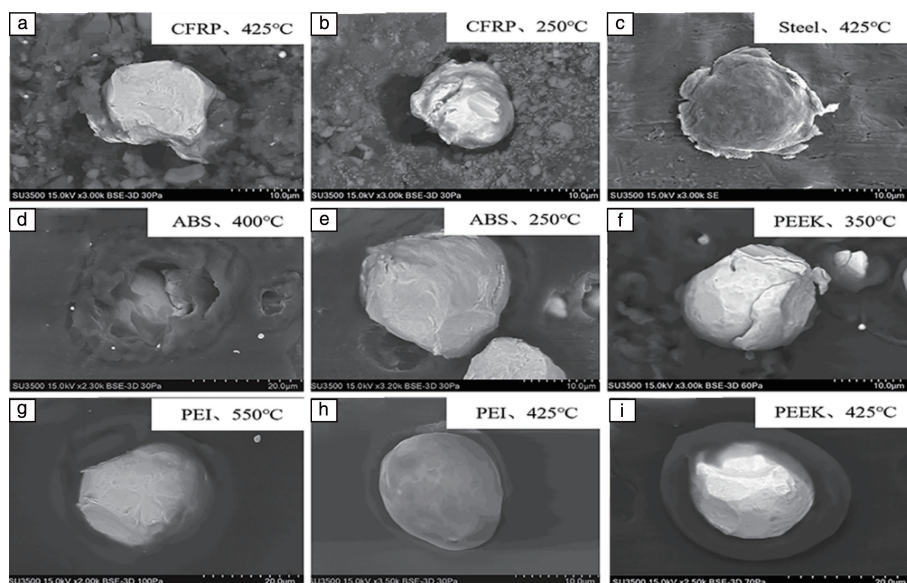


图 4 冷喷涂沉积在不同基体上 Cu 单颗粒的 SEM 照片^[70]

Fig. 4 SEM images showing Cu particles cold sprayed onto various polymeric substrates^[70]

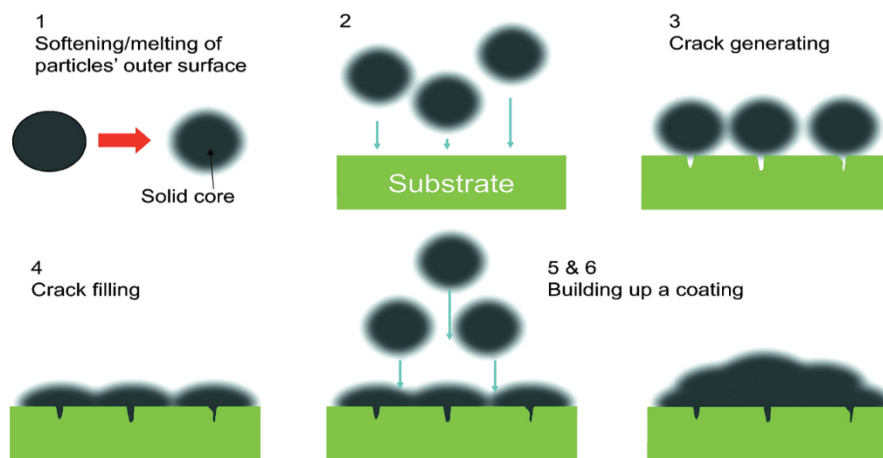


图 5 “裂缝填充”机制示意图^[3]

Fig. 5 Schematic of the crack filling mechanism^[3]

2.3 高分子材料冷喷涂金属化的影响因素

冷喷涂过程的工艺参数很多,其中气体温度和气体压力是主要因素,在很大程度上决定了颗粒的速度、动能、变形速率和冲击温度等。此外,基体材料与粉末材料的性能以及基体材料的表面状态也会对高分子材料的冷喷涂金属化带来影响。本部分基于 ABS、PEEK、CFRP 这 3 种材料,分别对气体温度和压力、基体材料和粉末材料的性能、以及表面预处理对高分子材料表面冷喷涂金属化的影响进行了总结。

2.3.1 气体温度与气体压力

冷喷涂过程中气体压力和气体温度对高分子材料上金属涂层的沉积和性能至关重要。Che 等^[23]研究了在 300 ℃ 气体温度、不同气体压力(1.2, 1.6, 2.0 和 2.4 MPa)下在 PEEK 基体上沉积的 Cu 涂层的性能。结果表明,涂层孔隙率随着气体压力的增加而降低,涂层的导电性、显微硬度以及厚度随着气体压力的增加而增加。

与气体压力相比,气体温度不仅可以影响颗粒的速度,还可以通过影响基体温度与颗粒的撞击温度来影响临界速度^[72]。针对气体温度的影响,Liu 等^[37]在 3 MPa 气体压力、不同气体温度(220, 300, 380 ℃)下在 PEEK 基体上沉积 Al 涂层。研究表明,涂层孔隙率随着气体温度的升高而降低,涂层的导电性、沉积效率、结合强度随着气体温度的升高而增加。

对于热塑性高分子材料,其性能在玻璃化转变温度(T_g)附近会发生突变,因此,比较颗粒温度高于和低于基体材料 T_g 时的冲击行为非常重要。Che 等^[70]分析了不同温度下单个 Cu 颗粒在不同高分子上的沉积行为(图 4)。结果表明,当颗粒温度高于 T_g 时,基体都存在明显的变形迹象,Cu 颗粒在 PEEK、PEI 和 ABS 基体上形成嵌入;当气体温度低于 T_g 时,Cu 颗粒的嵌入不足。所以,在 T_g 附近改变颗粒温度可以有效改变金属在热塑性高分子材料上的沉积行为。

对于热固性材料,Che 等^[3]发现使用高压冷喷涂系统在 Epoxy-CFRP 基体上喷涂 Sn, Al, Cu 时,不同的气体温度与压力下均发生基体侵蚀而无法形成涂层;使用低压冷喷涂系统可以在 CFRP 基体上成功制备 Sn 涂层。相关结果表明,气体温度升高到 300 ℃ 时,沉积效率(deposition efficiency, DE)从此前的接近于 0 到大幅度提高,但当气体温度升高到 325 ℃ 时,喷嘴会发生堵塞,所以 Sn 在 CFRP 基体上的沉积窗口温度区间很小;而气体压力在 60 psi(0.41 MPa)时 DE 最高,气体压力增大或减小 DE 均降低。Che 等^[51]在后续使用 3 种低熔点金属粉末 SnBi、SnZn 和 Sn 在 ABS 基体上冷喷涂时也发现,低温条件下的 3 种粉末的沉积均较差,而在较高气体温

度下(300 ℃)3 种粉末均展现出较高的 DE。DE 随气体温度的升高而升高可以归因于 Sn 及 Sn 合金颗粒的软化和熔化,而气体压力则主要影响颗粒的速度进而影响其与基体材料的机械互锁(压力太小无法形成机械互锁,而压力太大则发生基体侵蚀)。

此外,较高的气体温度也可能加剧侵蚀。Sun 等^[61, 62]使用低压冷喷涂系统(0.4 MPa)研究了气体温度对 Epoxy-CFRP 基体上冷喷涂 Sn 涂层的沉积效率和结合强度的影响。结果表明,在 200 和 250 ℃ 气体温度下进行冷喷涂,CFRP 成功获得了连续的 Sn 涂层,且在 250 ℃ 时,Sn 涂层与 CFRP 的结合强度更高;而在 300 和 350 ℃ 的气体温度下,由于 CFRP 基体表面发生侵蚀,Sn 涂层的厚度显著降低。

2.3.2 基体材料

为了研究不同高分子基体材料在冷喷涂金属化时的行为,Che 等^[23]在 PEEK、PEI、CFRP 等 5 种不同的基体上沉积金属。该研究发现在大多数喷涂条件下,热固性基体的 CFRP 发生显著侵蚀,无法成功沉积金属涂层;而热塑性基体则更容易实现冷喷涂金属化。例如,在 PEEK 和 PEI 基体上均可获得较厚的 Cu 涂层。这是由于热塑性高分子在颗粒撞击时发生局部热软化,因此金属在热塑性高分子上的冷喷涂效果比在热固性高分子上的效果更好。Ganesan 等^[27]在 PVC 和 Epoxy 基体上冷喷涂 Cu 的结果也证实,Cu 在热塑性的 PVC 基体上的沉积优于热固性 Epoxy 基体。前文 2.2 中也已经阐述了单个 Cu 颗粒在不同高分子材料上的不同沉积行为(图 4)。综上,金属颗粒在热塑性高分子和热固性高分子上的沉积效果差异显著。

此外,Lupoi 和 O'Neill^[43]在 PA6、PC、PC/ABS、PP、PS、Epoxy-GFRP 基体上沉积 Sn 时发现,在 PA6、PC/ABS、PS 基体上可沉积 Sn 涂层,而在 PP、PS、Epoxy-GFRP 基体上沉积失败。Rokni 等^[35]在 PEEK、PEI、ABS 基体上冷喷涂 Al 和 7075 铝合金时发现,硬度和强度较高的 PEEK 和 PEI 基体相比于力学性能较差的 ABS 基体沉积效果更好。Che 等^[51]在 PC、PE、PP、ABS、PA6 基体上冷喷涂 Sn 基粉末时,PP、ABS、PA6 基体的沉积效果类似,但 PC、PE 基体沉积效果相对较差,可能由于其冲击强度较高。由此可以看出,基体高分子材料的性能(包括力学性能、玻璃化转变温度等)对沉积效果也有较大的影响,后续还需要更系统的研究以厘清基体材料各性能对冷喷涂沉积金属的影响。

2.3.3 粉末材料

根据上述讨论的结合机理,高分子材料冷喷涂金属化可沉积的粉末材料大都具有低熔点或低抗变形性等特

点。满足这些特性的材料包括 Sn, Cu, Zn, Ag, Al 等金属。Che 等^[51]在 ABS 基体上冷喷涂 3 种低熔点金属粉末 (SnBi、SnZn 和 Sn) 的结果显示, 熔点较低的 SnBi 表现出更优异的沉积效果和更高的结合强度, 这可能是由于低熔点材料更容易发生软化或是熔化。

Rokni 等^[35]在 PEEK 和 PEI 基体上冷喷涂纯 Al 和 7075 铝合金的实验结果也证实, 粉末材料的硬度会影响其在高分子材料上的沉积行为。较软的纯 Al 更容易沉积在 PEEK 和 PEI 基体上, 沉积效率分别可达 74% 和 49%, 而同样的条件下 7075 的沉积效率仅为 32% 和 19%。该趋势与传统金属基体上冷喷涂时的观察一致。

Lupoi 和 O'Neill^[43]对粉末材料的研究还发现, 粉末的密度对高分子基体的冷喷涂效果也有着重要影响。该研究在 ABS 基体上冷喷涂 Cu, Al 和 Sn, 但仅 Sn 可以形成连续沉积。他们认为粉末材料的密度与其对基体材料的冲击能相关, 高密度高强度的粉末 (例如 Cu) 由于冲击能量高, 容易造成高分子基体材料的侵蚀。

粉末的可喷涂性还可以通过混合粉末来改变。针对高分子基体上 Cu, Al 等材料易致侵蚀无法沉积, 而 Sn, Zn 等软金属可以沉积但沉积效率低性能差的问题, 研究者尝试利用混合粉末的方法来解决。Che 等^[63, 64]设计通过在 Sn 中加入另一种金属, 在 Epoxy-CFRP 基体上冷喷涂沉积 Sn-Zn、Sn-Cu、Sn-Al 混合粉末。结果表明, 添加第二种金属粉末可以大幅度提高粉末的沉积效率。这是由于混合物中较硬的 Cu 和 Al 颗粒可以增加基体表面粗糙度、引入夯实效应从而促进 Sn 与基体产生机械互锁, 而基体上一旦形成 Sn 涂层则可以有效减轻 Cu, Al 等颗粒的侵蚀。同时, 原本无法单独沉积的 Cu, Al 等粉末也可以在混合粉末中形成沉积。

2.3.4 表面处理

在高分子材料表面冷喷涂金属化的文献中, 使用表面处理工艺的报道较少。这可能是由于高分子材料抗侵蚀能力差, 传统的喷砂等表面处理工艺容易对材料表面带来损伤。Chen 等^[19]通过对 ABS 基体表面进行机械处理, 研究了基体表面粗糙度对沉积效率的影响。结果表明, 所有经过机械处理的 ABS 基体, Sn 涂层的厚度 (即沉积效率) 均有所增加。作者分析认为, 金属颗粒与基体的机械互锁机制需要一个粗糙的表面, 表面机械处理可以提前粗化表面。但该研究同时发现, 表面粗化处理降低了涂层与 ABS 基体的结合强度。

对于难以直接沉积金属涂层的高分子基体, 有研究表明使用预制中间层可以促进涂层的沉积。Robitaille 等^[49]在 Epoxy-CFRP 基体表层嵌入 Cu 颗粒形成 Cu 颗粒增强树脂层, 之后成功沉积了 Zn 涂层。Cui 等^[47]在 BMI-

CFRP 基材表层直接喷涂 Epoxy-Al 形成固化层, 后使用爆炸喷涂成功制备 Al 涂层, 涂层结合强度从无中间层时的 8.6 提高到 21.5 MPa。Ganesan 等^[39]在 PVC 基材上无法成功沉积 Cu 涂层, 但当先冷喷涂沉积球形 Cu 颗粒和 Sn 颗粒中间层时, 可以使用树枝状的 Cu 粉末成功制备较厚的 Cu 涂层。Fallah 等^[21]通过在 Epoxy-CFRP 基体上电镀 Cu 形成中间层, 然后在镀 Cu 的 CFRP 基体上成功冷喷涂沉积了 Cu 涂层。

3 陶瓷材料的冷喷涂金属化

陶瓷材料相对于高分子和金属材料具有高熔点、高硬度、高耐磨性、耐氧化等优点, 因此在一些极端复杂的环境中, 陶瓷材料有着越来越广泛的应用^[73]。然而, 陶瓷材料大都具有较差的导电性能和导热性能, 因此需要通过表面金属化来满足相关工程应用要求。陶瓷表面金属化目前有很多制备的方法, 比如丝网印刷法^[74]、直接覆铜法^[75]、共烧法^[76]、活性金属钎焊法^[77]、气相沉积^[78]、磁控溅射法^[50]等。以上技术都有各自的优势和特点, 但在实际应用中仍不可避免地存在缺陷。例如, 丝网印刷存在着印刷版材多、浆料用量大、结合强度低、污染环境等缺点。而冷喷涂是一种可在陶瓷表面快速涂覆金属涂层的工艺^[79], 且具有喷涂温度低、材料不易氧化、沉积效率和沉积速率高、无化学污染等优点, 因此冷喷涂也是一种理想的陶瓷金属化的工艺方法。

3.1 陶瓷材料冷喷涂金属化的研究现状总结

从工程应用的角度, 由于陶瓷材料大都导电性能较差, 限制了其在通信和电子行业的应用, 而在陶瓷基体上冷喷涂金属涂层可以实现导电、散热和封装等功能的需求^[80, 81]。绝缘基板 (如 Al_2O_3) 的金属化已被证明可行^[82], 在 Al_2O_3 基体上沉积的导电 Cu 涂层结构已经广泛应用; 在压电陶瓷上冷喷涂沉积的 Al 和 Al/Cu 复合涂层, 已被应用于显微镜精准运动的制动器^[83]。在生物医学领域中, 针对 Al_2O_3 骨科植入物韧性低的问题, 也可通过表面冷喷涂 Ti 涂层加以改善^[84]。因此, 金属和陶瓷在性能上的互补, 使得陶瓷材料冷喷涂金属化技术的应用领域愈加广泛。

由于陶瓷基体硬度较高, 在冷喷涂过程中很难发生变形, 因此陶瓷基体与金属涂层的结合机理相对金属与金属间的结合更为复杂^[85]。在陶瓷材料的冷喷涂金属化过程中, 金属颗粒与陶瓷基体形成结合的可能机理主要包括机械互锁 (mechanical interlocking)、异质外延生长 (heteroepitaxial growth) 和界面非晶化重构 (restructuring and amorphization) 等, 其中通过异质外延生长和界面非晶化重构 2 种机制可以形成化学结合。Kromer 等^[86]通过

对 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 Ti/SiC 这 3 种体系的研究将结合机理归因于机械互锁。而 Rafaja 等^[87] 和 Drehmann 等^[88] 分别在原子级别光滑 ($Ra < 0.3 \text{ nm}$) 的单晶 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上沉积了结合良好的 Ti 和 Al 涂层, 进而得出结论机械互锁并非冷喷涂形成金属/陶瓷结合的必要先决条件。Rafaja 等^[87] 通过高分辨透射电子显微镜观察了冷喷涂沉积的 $\text{Ti}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 界面, 发现高速撞击变形导致的再结晶甚至局部熔合会导致金属涂层在陶瓷材料表面发生异质外延生长, 进而形成了较好的化学结合。同时, Drehmann 等^[88] 在 $\text{Al}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 界面处观察到 Al 在 Al_2O_3 的 (0001) 取向上的异质外延生长, 如图 6 所示。相似地, Ko 等^[89] 通过透射电镜观察到了在冷喷涂得到的 Cu/AlN 和 Al/ZrO_2 界面处存在非晶层, 认为高速撞击导致金属颗粒与陶瓷界面发生重构通过生成非晶层而形成化学结合。关于在陶瓷基体上冷喷涂沉积金属涂层的结合机理, 秦加浩等^[90] 已进行详细总结。值得注意的是, 高速撞击下金属与陶瓷的结合通常可能同时包括了机械互锁和化学结合, 因此并非通过单一结合机制形成沉积。

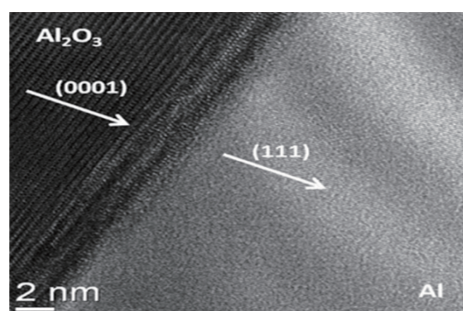


图 6 高分辨透射电镜图像的快速傅里叶变换图展示的取向关系, $(0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3} \parallel (111)_{\text{Al}}$, 箭头表示晶面的法线方向^[88]

Fig. 6 The fast Fourier transformation of the high resolution TEM micrograph revealed the orientation relationship $(0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3} \parallel (111)_{\text{Al}}$, the directions normal to the above lattice planes are indicated by arrows^[88]

3.2 陶瓷材料冷喷涂金属化的影响因素

陶瓷材料的金属化工艺要求陶瓷与金属之间具有良好的气密性和较高的结合强度^[91], 这些都对粉末与基体结合强度提出了很高的要求。事实上, 由于陶瓷材料的强度和抗侵蚀性能都高于高分子材料, 因此与高分子材料不同, 陶瓷基体的冷喷涂金属化更关注涂层与基体的结合强度。表 2 中列出了部分陶瓷材料的冷喷涂金属化研究中测得的涂层与基体的结合强度。从表中可见, 使用不同设备在不同工艺条件下制备的金属涂层与陶瓷基体的结合强度差别较大 (注: 不同的测试方法也会导致所测得的结合强度有差别)。因此, 有必要分析不同的工艺参数和材料参数对结合强度的影响。

3.2.1 气体温度和气体压力对结合强度的影响

Imbriglio 等^[92] 研究了 $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系中单颗粒速度对结合强度的影响, 随着气体温度和压力的增加, 颗粒速度升高, 但结合强度并未提高, 而是呈相反趋势。他们认为这种现象是由于颗粒结合和回弹能量之间的竞争效应。而在 $4.9 \text{ MPa}/800^\circ\text{C}$ 的条件下, 由于颗粒速度较高 (768 m/s), 陶瓷表面发生破碎, 导致结合强度较低。King 等^[93] 在 Al/PZT (锆钛酸铅) 体系中也观察到了基体破碎现象。Tillmann 等^[94] 在 7YSZ (氧化钇稳定氧化锆) 陶瓷涂层上冷喷涂沉积 Ti 涂层, 发现在较高气体温度和气体压力 (例如 $4.2 \text{ MPa}/1000^\circ\text{C}$) 下沉积的金属涂层结合强度比低气体温度和气体压力 (例如 $3.0 \text{ MPa}/600^\circ\text{C}$) 的涂层高。较高的气体温度和压力, 使得 Ti 颗粒有较高的撞击速度, 在撞击陶瓷基体时发生较大变形, 与陶瓷基体的接触面积增加并且在界面处发生绝热剪切失稳, 从而提高结合强度。其他学者^[95] 也在陶瓷材料表面冷喷涂金属化实验中验证了 Tillmann 的结论。可以看出, 气体温度和压力与结合强度并不是简单的正相关, 更高颗粒速度可以带来更好的结合, 但一旦造成基体材料的断裂, 则将降低结合强度。

3.2.2 粉末尺寸对结合强度的影响

Drehmann 等^[79] 在 Al_2O_3 、 AlN 、 Si_3N_4 、 SiC 、 MgF_2 基体上冷喷涂沉积 Al 时, 发现 Al 涂层与基体的结合强度基本随粉末尺寸减小而降低 ($(-25+5)$, $(-45+25)$, $(-63+45) \mu\text{m}$)。对于此现象, Drehmann 等给出了 2 种解释: 一是由于较小颗粒的比表面积较大, 脆性氧化物对 Al 颗粒的影响较大, 阻碍了塑性变形以及准绝热剪切带的形成; 二是由于细颗粒相较于粗颗粒的速度更高, 导致撞击基体时应变速率更高, 流变应力增大, 导致变形性相较于粗颗粒差。而 Imbriglio 等^[96] 采用冷喷涂分别在 Al_2O_3 和 SiC 基体上沉积单颗粒 Ti 时发现, 对于 Al_2O_3 , 单颗粒结合强度随着 Ti 粉末粒径的增加而降低 (注: 颗粒结合强度使用摩擦测试仪测定)。Imbriglio 认为较小的颗粒比较大颗粒具有更高的撞击速度, 导致结合强度更高。对于 SiC 基体, Ti 颗粒尺寸与结合强度并无明显关系。

值得注意的是, 冷喷涂气体束流在基体表面会形成弓形激波区域 (bow shock)^[97], 较细粉末在穿过该区域时更困难, 因此其真实撞击速度难以估测。尽管如此, 可以看出粉末尺寸对于结合强度的影响还受材料体系、测试方法等影响, 尚缺乏普适性定论。

3.2.3 基体温度对结合强度的影响

Drehmann 等^[88] 关于 Al_2O_3 陶瓷基体冷喷涂金属化的研究表明, Al 涂层在经过预加热处理的 Al_2O_3 陶瓷基体

表面呈现更高的结合强度,并且随着预加热温度的升高,结合强度也在增加。在 Drehmann 等^[79]后续的研究中发现 AlN 基体上冷喷涂的 Al 涂层的结合强度也随着基体温度的增加而增加,并认为这是因为较高的基体温度为异质外延生长提供了足够的原子迁移率。Ernst 等^[98]在 Al₂O₃ 涂层上冷喷涂 Cu 颗粒时也发现类似现象:在没有预加热条件下基体上无颗粒沉积,而当基体温度升高到 350 ℃ 时,大量颗粒形成沉积。此外,Donner 等^[99]在 Al₂O₃ 涂层上冷喷涂 Cu,也发现将陶瓷基体加热将显著提高 Cu 涂层的结合强度。由此可见,对大部分基体而言,提高基体温度,可以提高结合强度。这可以归因于基体预加热使基体与涂层界面中残余应力降低^[79],同时提高了扩散能力,从而促进了涂层和基体之间可能的化学结合。此外,较高的基体温度也有利于增强陶瓷在冷喷涂过程中的冲击损伤容限^[98]。

3.2.4 基体粗糙度对结合强度的影响

尽管上文中提到在原子级别光滑 ($R_a < 0.3 \text{ nm}$) 的单

晶 α -Al₂O₃ 上也可以沉积结合良好的 Ti 和 Al 涂层,但是研究发现基体粗糙度对涂层结合强度仍有一定影响。这是因为在一定范围内增加基体粗糙度有利于颗粒与基体间形成机械互锁,从而提高结合强度。Drehmann 等^[79]发现 Al 涂层在粗糙的多晶 Al₂O₃ 上较光滑平整的单晶 Al₂O₃ 上结合强度更高。Imbriglio 等^[92]使用冷喷涂研究了 Ti/Al₂O₃ 体系中基体形态对单颗粒结合强度的影响,研究表明沉积在基体粗糙部分上的颗粒比基体光滑部分上的颗粒具有更高的结合强度。另外,可以通过表面处理技术增加或降低基体表面的粗糙度加以研究基体粗糙度对结合强度的影响。Kromer 等^[86]对 Al/Al₂O₃、Cu/Al₂O₃、Ti/SiC 这 3 种陶瓷金属化体系做了研究,利用激光刻蚀技术在陶瓷基体上刻蚀不同的蚀坑(40 和 60 μm)引入粗糙度,结果表明涂层的结合强度随着粗糙度的增加显著提高,同时使用有限元分析软件模拟验证了实验结果。且 Ernst 等^[98]在经过抛光的光滑 Al₂O₃ 陶瓷上冷喷涂 Cu 颗粒时也发现了同样的结论。Ernst 等认为表面粗

表 2 陶瓷材料冷喷涂金属化的研究结果总结

Table 2 Summary of literature results on cold spray metallization of ceramic materials

Substrate material	Cold spray powder	Gas pressure/MPa, gas temperature/℃	Adhesion strength /MPa	Adhesion test standard	Cold spray equipment
Al ₂ O ₃ ^[100]	Al	2.2, 300	29.6	ASTM-C663	Kinetics 3000
Al ₂ O ₃ ^[86]	Al	2.2, 300	20.0	ASTM-C663	Kinetics 3000
Al ₂ O ₃ ^[91]	Al	2.8, 300	31.0	ASTM-C663	Kinetics 3000
Al ₂ O ₃ ^[79]	Al	2.8, 350	12.0	ASTM-C663	Kinetics 3000
Al ₂ O ₃ ^[88]	Al	2.8, 300	12.0	ASTM-C663	Kinetics 3000
Al ₂ O ₃ ^[101]	Al	2.8, 300	—	—	Kinetics 3000
Al ₂ O ₃ ^[86]	Cu	3.0, 500	19.0	ASTM-C663	Kinetics 3000
Al ₂ O ₃ ^[102]	Cu	—	—	—	—
Al ₂ O ₃ coating ^[98]	Cu	3.0, 450/600	—	—	Kinetics 8000-X
Al ₂ O ₃ coating ^[103]	Cu	1.6, 260	9.9	—	—
Al ₂ O ₃ ^[92]	Ti	4.9, 450	250.0	Non standard shear test	PCS-800
Al ₂ O ₃ ^[104]	Ti	2.5, 450	—	—	Kinetics 3000
SiC ^[79]	Al	2.8, 350	27.0	ASTM-C663	Kinetics 3000
SiC ^[86]	Ti	3.0, 600	17.0	ASTM-C663	Kinetics 3000
AlN ^[105]	Al	2.8, 350	—	—	Kinetics 3000
AlN ^[79]	Al	2.8, 350	42.0	ASTM-C663	Kinetics 3000
AlN ^[89]	Cu	2.0, 550	—	—	—
AlN ^[102]	Cu	—	—	—	—
Si ₃ N ₄ ^[79]	Al	2.8, 350	18.0	ASTM-C663	Kinetics 3000
MgF ₂ ^[79]	Al	2.8, 350	15.0	ASTM-C663	Kinetics 3000
ZrO ₂ ^[89]	Al	2.0, 550	—	—	—
7YSZ coating ^[94]	Ti	3.0, 600 / 3.2, 800 / 4.0, 800; 4.0, 900 / 4.2, 1000	56.0~60.0; 61.0~68.0	ASTM-D4541	Impact 5/11

Notes: “—” indicates unmentioned or non-commercial equipment

糙度的增加不仅促进了机械互锁,还会促使颗粒/基体接触面积的增加,从而增强化学结合。尽管粗糙度与结合强度密切相关,但也有观点认为一旦形成化学结合,化学结合区域对结合强度的影响将占主导地位^[96]。

4 结 语

冷喷涂作为一种快速发展的固态粉末沉积技术,在非金属材料表面金属化方面受到越来越多的关注。目前,冷喷涂金属化已经被成功应用于包括 ABS、CFRP、PEEK、PEI 在内的常用工程高分子和高分子基复合材料以及包括 Al_2O_3 、SiC、AlN 在内的常见工程陶瓷,可以实现 Al、Cu、Sn、Ti 等金属的沉积。在非金属基体上冷喷涂沉积金属的结合机理不同于在金属基体上冷喷涂时的绝热剪切失稳,而主要以机械互锁为主(陶瓷基体可能还包括异质外延等)。当前使用冷喷涂工艺在非金属基体表面制备金属涂层时仍存在诸多问题,主要包括:

(1) 可以成功应用于非金属材料冷喷涂金属化的金属粉末相对较少;相反,可以在金属基体上实现冷喷涂沉积的粉末材料相对较多。

(2) 热固性高分子材料较热塑性高分子材料更难实现冷喷涂沉积,目前只有 Sn 等低熔点较软金属在气体温度接近或高于其熔点时可以实现沉积。

(3) 结合机理不同于在金属基体上冷喷涂时的绝热剪切失稳,而主要以机械互锁为主,因此导致金属涂层与非金属基体间的结合强度较低:高分子基体常低于 10 MPa,陶瓷基体大多低于 30 MPa。

未来本方向的研究可以在进一步探索更多的涂层材料、优化冷喷涂工艺参数的基础上,通过探索新型基体表面准备技术(包括表面预处理、基体预热等)和复合工艺(包括混合粉末、使用中间层等多层结构)等方法,进而实现金属粉末的沉积效率、涂层与基体的结合强度、以及涂层的导热、导电和综合力学性能等的提升。相关研究还可以紧密结合不同工程应用的实际需求,开发可实现电磁屏蔽、耐磨损、智能传感等功能的先进金属涂层。

参考文献 References

[1] 雷瑶. 造纸装备及材料[J], 2020, 49(5): 82-84.
LEI Y. Papermaking Equipment & Materials[J], 2020, 49(5): 82-84.

[2] 关婷玉. 工程技术[J], 2022(5): 0190-0193.
GUAN T Y. Engineering Technology[J], 2022(5): 0190-0193.

[3] CHE H, VO P, YUE S. Surface and Coatings Technology[J], 2017, 313: 236-247.

[4] KRUSE K, WALCZAK K, THOMAS N, *et al.* Proceedings of SPIE-

The International Society for Optical Engineering [J], 2014, 8988: 898811.

[5] 包文丽, 毕军权, 罗蕙敏, 等. 染整技术[J], 2020, 42(1): 7-12.
BAO W L, BI J Q, LUO H M, *et al.* Textile Dyeing and Finishing Journal[J], 2020, 42(1): 7-12.

[6] 孙伟福, 陈国华. 材料导报[J], 2007(5): 59-64.
SUN W F, CHEN G H. Materials Reports[J], 2007(5): 59-64.

[7] 姚卫国, 鲁珊珊, 窦艳丽, 等. 化工进展[J], 2018, 37(5): 1852-1859.
YAO W G, LU S S, DOU Y L, *et al.* Chemical Industry and Engineering Progress[J], 2018, 37(5): 1852-1859.

[8] 丁朝刚, 徐杰, 单德彬, 等. 中国材料进展[J], 2022, 41(10): 808-818.
DING C G, XU J, SHAN D B, *et al.* Materials China[J], 2022, 41(10): 808-818.

[9] GONZALEZ R, ASHRAFIZADEH H, LOPERA A, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2016, 25(5): 897-919.

[10] REZZOUG A, ABDI S, KACI A, *et al.* Surface & Coatings Technology[J], 2018, 333: 13-23.

[11] WYPYCH A, SIWAK P, ANDRZEJEWSKI D, *et al.* Materials[J], 2018, 11(12): 2536.

[12] PARMAR H, TUCCI F, CARLONE P, *et al.* International Materials Reviews[J], 2022, 67(4): 385-409.

[13] 彭启清, 刘明, 黄艳斐, 等. 表面技术[J], 2022, 51(2): 86-107.
PENG Q Q, LIU M, HUANG Y F, *et al.* Surface Technology[J], 2022, 51(2): 86-107.

[14] 黄春杰, 殷硕, 李文亚, 等. 表面技术[J], 2021, 50(7): 1-23.
HUANG C J, YIN S, LI W Y, *et al.* Surface Technology[J], 2021, 50(7): 1-23.

[15] 许康威, 雒晓涛, 武笑宇, 等. 材料保护[J], 2022, 55(1): 86-94.
XU K W, LUO X T, WU X Y, *et al.* Materials Protection[J], 2022, 55(1): 86-94.

[16] LUO X T, GE Y, XIE Y C, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2021, 67: 105-115.

[17] STEENKISTE T H V, SMITH J R, TEETS R E. Surface & Coatings Technology[J], 2002, 154(2-3): 237-252.

[18] MORIDI A, HASSANI-GANGARAJ S M, GUAGLIANO M, *et al.* Surface Engineering[J], 2014, 30(6): 369-395.

[19] CHEN M X, CHE H Q, YUE S P. Surface & Coatings Technology[J], 2022, 450: 128993.

[20] CHEN C Y, XIE X L, XIE Y C, *et al.* Surface & Coatings Technology[J], 2018, 342: 209-219.

[21] FALLAH P, RAJAGOPALAN S, MCDONALD A, *et al.* Surface & Coatings Technology[J], 2020, 400(1): 126231.

[22] LIBERATI A C, CHE H Q, VO P, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2021, 30(5): 1239-1253.

[23] CHE H Q, CHU X, VO P, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2018, 27(1-2): 169-178.

- [24] 刘雪辉, 徐世美, 张帆, 等. 高分子学报[J], 2022, 53(9): 1005–1022.
- LIU X H, XU S M, ZHANG F, *et al.* Acta Polymerica Sinica[J], 2022, 53(9): 1005–1022.
- [25] 朱长春, 谷金河. 化学推进剂与高分子材料[J], 2005(2): 40–45.
- ZHU C C, GU J H. Chemical Propellants & Polymeric Materials[J], 2005(2): 40–45.
- [26] CHANDA M. Introduction to Polymer Science and Chemistry: A Problem-Solving Approach[M]. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013.
- [27] GANESAN A, YAMADA M, FUKUMOTO M. Journal of Thermal Spray Technology[J], 2013, 22(8): 1275–1282.
- [28] GARDON M, LATORRE A, TORRELL M, *et al.* Materials Letters[J], 2013, 106: 97–99.
- [29] 李伟, 张涛, 蒋小军, 等. 广东化工[J], 2020, 47(19): 94–96.
- LI W, ZHANG T, JIANG X J, *et al.* Guangdong Chemical Industry[J], 2020, 47(19): 94–96.
- [30] PAWLAK A M, GÓRNY T, PACZOS P. Metals[J], 2022, 12(9): 1470.
- [31] LIAO T Y, KING P C, ZHU D, *et al.* ACS Biomaterials Science & Engineering[J], 2023, 9(3): 1402–1421.
- [32] VUCKO M J, KING P C, POOLE A J, *et al.* Biofouling[J], 2012, 28(3): 239–248.
- [33] VUCKO M J, KING P C, POOLE A J, *et al.* Biofouling[J], 2013, 29(1): 1–9.
- [34] KING P C, POOLE A J, HORNE S, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2013, 216(3): 60–67.
- [35] ROKNI M R, FENG P, WIDENER C A, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2019, 28(7): 1699–1708.
- [36] KROMER R, DANLOS Y, AUBIGNAT E, *et al.* Materials and Manufacturing Processes[J], 2017, 32(14): 1642–1652.
- [37] LIU H H, TARIQ N U, REN Y P, *et al.* Surface & Coatings Technology[J], 2022, 429: 127972.
- [38] KOITHARA L L, RAOELISON R N, COSTIL S, *et al.* The International Journal of Advanced Manufacturing Technology[J], 2020, 107(11–12): 4427–4436.
- [39] GANESAN A, AFFI J, YAMADA M, *et al.* Surface & Coatings Technology[J], 2012, 207: 262–269.
- [40] ZHOU X L, CHEN A F, LIU J C, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2011, 206(1): 132–136.
- [41] FENG P, ROKNI M R, NUTT S R. Journal of Thermal Spray Technology[J], 2021, 30(1–2): 385–393.
- [42] ZHANG D, SHIPWAY P H, MCCARTNEY D G. Journal of Thermal Spray Technology[J], 2005, 14(1): 109–116.
- [43] LUPOI R, O'NEILL W. Surface and Coatings Technology[J], 2010, 205(7): 2167–2173.
- [44] MALACHOWSKA A, WINNICKI M, KONAT U, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2017, 318: 82–89.
- [45] RUBINO F, TUCCI F, ESPERTO V, *et al.* Procedia Manufacturing[J], 2020, 47: 1084–1088.
- [46] ZHOU X L, CHEN A F, LIU J C, *et al.* Surface & Coatings Technology[J], 2011, 206(1): 132–136.
- [47] CUI Y J, GUO M Q, WANG C L, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2019, 28(7): 1730–1738.
- [48] FALLAH P, CHAKRABARTY R, SONG J, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2022, 31(3): 559–573.
- [49] ROBITAILLE F, YANDOUZI M, HIND S, *et al.* Surface & Coatings Technology[J], 2009, 203(19): 2954–2960.
- [50] XIN C L, LIU W B, LI N, *et al.* Ceramics International[J], 2016, 42(8): 9599–9604.
- [51] CHE H Q, LIBERATI A C, CHU X, *et al.* Surface & Coatings Technology[J], 2021, 418: 127229.
- [52] LIU H, TARIQ N U H, REN Y, *et al.* Surface & Coatings Technology[J], 2022, 446: 128752.
- [53] LIU H H, TARIQ N U, ZHAO F, *et al.* Journal of Materials Engineering and Performance[J], 2023, 33: 79–93.
- [54] PAWLOWSKI L, MALACHOWSKA A, WINNICKI M, *et al.* Bonding Behavior Studies of Aluminum Coatings Deposited by Low-Pressure Cold Spraying on the Polymer Substrates[C]// Tagungsband zum 17. Werkstofftechnischen Kolloquium in Chemnitz, 11. und 12. Chemnitz: Eigenverlag, 2014, 19: 24–35.
- [55] PAWLOWSKI L, MALACHOWSKA A, WINNICKI M, *et al.* The Possibility of Cold Spray Process Application to Obtain Electrically Conductive Coatings on Polymers[C]// Proceedings of the International Thermal Spray Conference, 2015: 1159–1164.
- [56] TSAI J T, JUN M B G, BAHR D F. Surface Engineering[J], 2023, 39(2): 161–173.
- [57] GIRAUD D, BORIT F, GUIPONT V, *et al.* Metallization of a Polymer Using Cold Spray: Application to Aluminum Coating of Polyamide 66 [C]// Proceedings of the International Thermal Spray Conference, 2012: 265–270.
- [58] YE H, WANG J. Materials Letters[J], 2014, 137: 21–24.
- [59] AKIN S, KIM Y W, XU S, *et al.* Journal of Manufacturing Processes[J], 2023, 100: 27–33.
- [60] AKIN S, JO S, JUN M B G. Journal of Manufacturing Processes[J], 2023, 86: 98–108.
- [61] SUN J Y, ZHOU S Y, YAMANAKA K, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2021, 30(5): 1254–1261.
- [62] SUN J Y, YAMANAKA K, ZHOU S Y, *et al.* Applied Surface Science[J], 2022, 579: 151873.
- [63] LIBERATI A C, CHE H Q, VO P, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2020, 29(1–2): 134–146.
- [64] CHE H, CHU X, VO P, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2017, 329: 232–243.
- [65] LIBERATI A C, CHE H Q, AGHASIBEIG M, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2022, 31(1–2): 159–175.
- [66] PERNA A S, VISCUSI A, GATTA R D, *et al.* International Journal of Material Forming[J], 2022, 15: 15.

- [67] GATTA R D, VISCUSI A, PERNA A S, *et al.* Materials and Manufacturing Processes[J], 2020, 36: 106–121.
- [68] GATTA R D, VISCUSI A, PERNA A S, *et al.* Materials and Manufacturing Processes[J], 2021, 36(3): 281–291.
- [69] HUSSAIN T, MCCARTNEY D G, SHIPWAY P H, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2009, 18(3): 364–379.
- [70] CHE H Q, VO P, YUE S. Journal of Thermal Spray Technology[J], 2019, 28(1–2): 135–143.
- [71] TANG W, ZHANG J, LI Y, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2021, 30(7): 1792–1809.
- [72] MENG X M, ZHANG J B, LIANG Y L, *et al.* Materials Science Forum[J], 2011, 675–677: 1295–1298.
- [73] 黄群, 秦加浩, 余敏, 等. 江西科学[J], 2020, 38(1): 7–15+27.
- [74] HUANG Q, QIN J H, YU M, *et al.* Jiangxi Science[J], 2020, 38(1): 7–15+27.
- [75] FADDOUL R, REVERDY-BRUAS N, BLAYO A. Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials[J], 2012, 177(13): 1053–1066.
- [76] XU L, WANG M C, ZHOU Y, *et al.* Microelectronics Reliability[J], 2016, 56: 101–108.
- [77] 邹勇明, 吴金岭, 郑宏宇. 真空电子技术[J], 2004(4): 20–23.
- [78] ZOU Y M, WU J L, ZHENG H Y. Vacuum Electronics[J], 2004(4): 20–23.
- [79] CAO Y, YAN J, LI N, *et al.* Journal of Alloys & Compounds[J], 2015, 650: 30–36.
- [80] 刘娟娟, 桑可正, 韩璐, 等. 硅酸盐学报[J], 2014, 42(3): 397–401.
- [81] LIU J J, SANG K Z, HAN L, *et al.* Journal of the Chinese Ceramic Society[J], 2014, 42(3): 397–401.
- [82] DREHMANN R, GRUND T, LAMPKE T, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2018, 27(3): 446–455.
- [83] 高陇桥, 刘征. 山东陶瓷[J], 2019, 42(2): 7–12.
- [84] GAO L Q, LIU Z. Shandong Ceramics[J], 2019, 42(2): 7–12.
- [85] 王玲, 康文涛, 高朋召, 等. 陶瓷学报[J], 2019, 40(4): 411–417.
- [86] WANG L, KANG W T, GAO P Z, *et al.* Journal of Ceramics[J], 2019, 40(4): 411–417.
- [87] HAN C, WANG Z Z, MA L, *et al.* Advances in Applied Ceramics[J], 2021, 120(5–8): 358–380.
- [88] HENCH L L, BEST S M. Biomaterials Science, 3rd ed[M]. Kidlington: Academic Press, 2013: 128–151.
- [89] HENCH L L, BEST S M. Biomaterials Science[J], 2013: 128–151.
- [90] BAE G, XIONG Y, KUMAR S, *et al.* Acta Materialia[J], 2008, 56(17): 4858–4868.
- [91] KROMER R, DANLOS Y, COSTIL S. Journal of Thermal Spray Technology[J], 2018, 27(5): 809–817.
- [92] RAFAJA D, SCHUCKNECHT T, KLEMM V, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2009, 203(20–21): 3206–3213.
- [93] DREHMANN R, GRUND T, LAMPKE T, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2013, 23(1–2): 68–75.
- [94] KO K H, CHOI J O, LEE H. Materials Letters[J], 2016, 175: 13–15.
- [95] 秦加浩, 方凯, 连信宇, 等. 粉末冶金技术[J], 2022, 40(2): 118–125+130.
- [96] QIN J H, FANG K, LIAN X Y, *et al.* Powder Metallurgy Technology[J], 2022, 40(2): 118–125+130.
- [97] WIELAGE B, GRUND T, RUPPRECHT C, *et al.* Surface & Coatings Technology[J], 2010, 205(4): 1115–1118.
- [98] IMBRIGLIO S I, HASSANI-GANGARAJ M, VEYSSET D, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2019, 361: 403–412.
- [99] KING P C, ZAHIRI S, JAHEDI M, *et al.* Surface & Coatings Technology[J], 2010, 205(7): 2016–2022.
- [100] TILLMANN W, KHALIL O, BAUMANN I, *et al.* Surface & Coatings Technology[J], 2023, 458: 129322.
- [101] DICKINSON M E, YAMADA M. Nanoscience and Nanotechnology Letters[J], 2010, 2(4): 348–351.
- [102] IMBRIGLIO S I, BRODUSCH N, AGHASIBEIG M, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2018, 27(6): 1011–1024.
- [103] 李文亚, 樊柠松, 殷硕. 中国表面工程[J], 2020, 33(4): 82–101.
- [104] LI W Y, FAN N S, YIN S. China Surface Engineering[J], 2020, 33(4): 82–101.
- [105] ERNST K R, BRAEUTIGAM J, GAERTNER F, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2013, 22(2–3): 422–432.
- [106] DONNER K R, GAERTNER F, KLASSEN T. Journal of Thermal Spray Technology[J], 2011, 20(1–2): 299–306.
- [107] QIN J, HUANG Q, WANG X, *et al.* Journal of Materials Processing Technology[J], 2021, 288: 116845.
- [108] DIETRICH D, WIELAGE B, LAMPKE T, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2012, 14(4): 275–278.
- [109] KOSAREV V F, KLINKOV S V, MELAMED B M, *et al.* Cold Spraying for Power Electronics: Deposition of Thick Topologically Patterned Copper Layers on Ceramics[C]// AIP Conference Proceedings, 2018, 2027(1): 030047.
- [110] HUANG G, MA L, XING L, *et al.* Materials Science[J], 2021, 27(4): 407–415.
- [111] RAFAJA D, SCHUCKNECHT T, KLEMM V, *et al.* Surface & Coatings Technology[J], 2009, 203(20–21): 3206–3213.
- [112] WUSTEFELD C, RAFAJA D, MOTYLENKO M, *et al.* Acta Materialia[J], 2017, 128: 418–427.

(编辑 张雨明)