热处理在冷喷涂增材制造中的应用

任宇鹏[1,2]，邱翔[1,2]，刘晗珲[1,2]，李铁藩[1]，崔新宇[1]，王吉强[1*]，熊天英[1]

（1. 中国科学院金属研究所，沈阳，110016
2. 中国科学技术大学材料科学与工程学院，沈阳，110016）

摘要：作为一种固态沉积技术，冷喷涂增材制造 (CS-AM) 存在的主要问题是喷涂制备材料的塑性较差，而后续热处理可以有效改善这一问题，相关研究涉及冷喷涂 Cu、Zn、Al、铝合金、Ti、Ti6Al4V、低碳不锈钢等金属涂层（材料）。本文概述了热处理对冷喷涂增材制造上述金属涂层（材料）电阻率、耐腐蚀性能以及力学性能的影响，为热处理在冷喷涂增材制造中的应用提供参考。

关键词：冷喷涂；增材制造；热处理；电阻率；耐腐蚀性能；力学性能

中图分类号：TG174.4 文献标识码：A **文章编号**：1674-7127(2020)09-0001-17
DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2020.03.001

Application of Heat Treatment in Cold Spraying Additive Manufacturing

Yupeng Ren[1,2], Xiang Qiu[1,2], Hanhui Liu[1,2], Tiefan Li[1],
Xinyu Cui[1], Jiqiang Wang[1*], Tianying Xiong[1]

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016,
2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016)

Abstract: As a solid-state deposition technique, the main problem with cold spraying additive manufacturing (CS-AM) is the poor ductility of sprayed depositions. Subsequent heat treatment can effectively solve this problem, related researches involved Cu, Zn, Al, aluminum alloy, Ti, Ti6Al4V and low carbon stainless steel coatings produced by cold spraying. This paper summarizes the effects of heat treatment on the electrical resistivity, corrosion resistance and mechanical properties of cold sprayed coatings, so as to provide guidance for application of heat treatment in cold spraying additive manufacturing.

Keywords: Cold spray; Additive manufacturing; Heat treatment; Electrical resistivity; Corrosion resistance; Mechanical properties

0 引言

冷喷涂与热喷涂（电弧喷涂、火焰喷涂、爆炸喷涂、等离子喷涂、HVOF、HVAF 等）相比具有其独特的优点：喷涂温度远低于原料粉末的熔化温度，即喷涂过程为完全固态沉积，这就避免了喷涂过程中金属粉末发生氧化、相变及晶粒异常长大等现象。因此冷喷涂可以沉积非晶、纳米晶以及活性金属等温度敏感类金属材料。冷喷涂还具有：(1) 沉积效率高达 95%，单道次喷涂的沉积层厚度可达 2mm 以上，总厚度可超过 50cm；(2) 沉积层残余应力低，且为压应力；(3) 沉积层

第一作者：任宇鹏 (1996-)，男，硕士，E-mail: ypren18s@imr.ac.cn。
通讯作者：王吉强 (1988-)，男，博士，副研究员，E-mail: jqwang11s@imr.ac.cn。
基金项目：国家重点研发计划 (2019YFB2005301)。

孔隙率低等优点。但是该技术也存在局限性：(1) 喷涂陶瓷材料有困难；(2) 喷涂镍基高温合金（如 Inconel 和 MCrAlY 系列）时，需要用昂贵的氦气作推进气体；(3) 沉积层硬度高而塑性低，塑性接近于零 [1-10]，喷涂沉积层材料呈脆性特征。

对功能沉积层如耐蚀沉积层而言，无论是牺牲阳极类型，还是钝化阻挡类型，其力学性能均主要由基体材料承担，此时冷喷涂沉积层虽然塑性低，但不影响其工程应用 [11,12]。近年来冷喷涂技术最新发展领域是增材制造（俗称 3D 打印），即用冷喷涂制造独立的部件 [13-26]。与传统增材制造相比较，两者的主要区别是后者需经过熔化，而前者不涉及熔化过程。这就使得冷喷涂增材制造保留了上述优点的同时也继承了塑性低的缺点，成为发展该技术必须解决的关键问题。

研究表明热处理是解决冷喷涂沉积层塑性低的重要途径，为了清晰阐述热处理的作用，本文将冷喷涂增材制造材料的诸多性质分为两类：非本征性质与本征性质。非本征性质指的是受冷喷涂沉积条件影响，随喷涂参数的优化可以改善的性质，如孔隙率、热导率、弹性模量等，热处理对非本征性质仅起到辅助改善作用；本征性质指的是不受喷涂参数影响的性质，如沉积层塑性及不完整性等。由于不受喷涂参数的影响，冷喷涂增材制造技术本身对改善沉积层塑性无能为力，热处理成为重要的解决途径。关于冷喷涂沉积层进行热处理的研究很多，本文将结合实例具体阐述热处理对非本征与本征两类性质的改善作用。

1 冷喷涂沉积层电导率随热处理的变化

Cu 的电导率与热导率仅次于 Ag，但价格远低于 Ag。电气工业中需要高电导率与热导率部件或沉积层时，首选 Cu，特殊情况下才需要用 Ag。

Borchers[3] 等人用含氧杂质 0.1 wt% 以下，粒径在 5~25μm 之间的气雾化球形纯 Cu 粉末冷喷涂制备沉积层，经 200℃、400℃、600℃ /1 h 的不同热处理后在室温下以四点法测定电阻率的实验结果如图 1 所示。在所有热处理条件下，冷喷涂 Cu 沉积层的电阻率都有所降低。其中 600℃ /1 h 热处理后 Cu 的电阻率仅比块体 Cu 高 10%。热处理可以降低电阻率归因于颗粒 / 颗粒界面结合情况和微观结构的改善。热处理温度达 600℃时，冷喷涂 Cu 沉积层发生再结晶，形成新的纳米级无位错等轴晶和点缺陷团聚，增加了自由电子行程，从而降低了电阻。

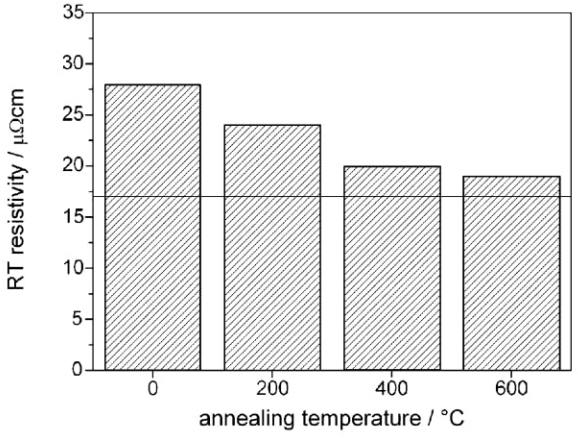


图 1 冷喷态 Cu 沉积层和经 200~600℃ /1h 热处理后沉积层电阻率 [3]

Fig.1 RT resistivity of Cu samples at RT and after annealing for 1 h at 200~600℃ and subsequent cooling to RT. The resistivity of bulk Cu is given by a straight horizontal line [3]

李文亚 [27] 等同样采用热处理有效降低了冷喷涂纯 Cu 沉积层电阻率，实验结果如图 2 所示。经 650℃ /12h 热处理后，沉积层平行与垂直方向电阻率分别比块体 Cu 高 5.3% 和 6.5%，而冷喷态沉积层则分别高出 26.5% 和 51.4%。冷喷涂过程中颗粒产生塑性变形，从球形塑性变形为扁平颗粒。热处理可以改变沉积层的微观结构，将其改变为由等轴晶组成的各向同性结构。650℃ /12h 热处理后沉积层中颗粒 / 颗粒界面弱结合部分经原子扩散愈合，界面处孔隙减少，位错密度由冷喷态的 $10^{16}/m^3$ 降低为 $10^{10}/m^3$，电阻率只比块体 Cu 高 5%。而前述 Borchers 报道的实验中 600℃ /1 h 热处理后电阻率比块体 Cu 高 10%，这种差别的可能原因是 600℃ /1 h 热处理不足以完全消除沉积层中界面缺陷以及位错对电阻的影响。

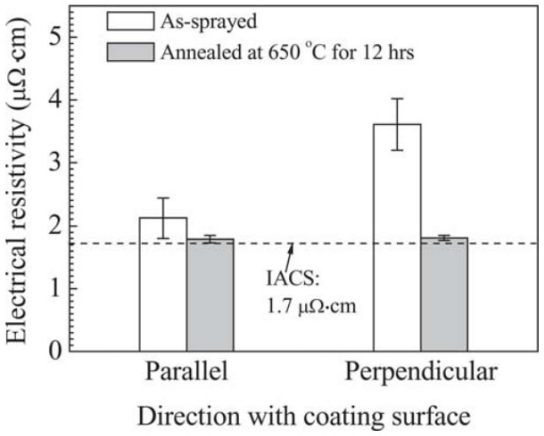


图 2 热处理对冷喷涂 Cu 沉积层平行和垂直方向上电阻率的影响 [27]

Fig.2 Effect of annealing on the electrical resistivity of cold-sprayed Cu coating in the parallel and perpendicular directions [27]

Stoltenhoff[28] 等用氮气做推进气体，在气体压力 3 MPa、温度 300℃的条件下冷喷涂制备纯 Cu 沉积层，然后测量冷喷态和热处理态沉积层的电导率，实验结果如图 3 所示。热处理可使冷喷态沉积层的电导率从块体 Cu 的 60% 增加到 90%。经热处理过程中原子扩散和烧结作用，沉积层中存在的空位、间隙原子、位错和颗粒 / 颗粒间不良结合界面等缺陷改善或消除，使其电导率提高。

对冷喷涂纯 Cu 沉积层电导率的研究表明，热处理可有效提高沉积层的电导率。这可从金属材料电阻率普遍表达式推出。Mattiessen 准则如下：

$$\rho = \rho_t + \rho_D \quad (1)$$

式中，ρ_t 为由温度提供的热震动，ρ_D 独立于温度，为由晶格缺陷和杂质引起的电阻，根据冷喷涂 Cu 沉积层的情况，ρ_D 应包括如下项目：

$$\rho_D = \Delta\rho_v + \Delta\rho_{fa} + \Delta\rho_{dl} + \Delta\rho_{gb} + \Delta\rho_{sb} + \Delta\rho_p \quad (2)$$

式中，$\Delta\rho_v$——空位引起的电阻

$\Delta\rho_{fa}$——杂质原子引起的电阻

$\Delta\rho_{dl}$——位错引起的电阻

$\Delta\rho_{gb}$——晶界引起的电阻

$\Delta\rho_{sb}$——splats 界面引起的电阻

$\Delta\rho_p$——孔隙率引起的电阻

对冷喷涂纯 Cu 沉积层，点缺陷电阻极小可忽略不计。冷喷涂 Cu 沉积层的孔隙率很低，以氮气做推进气体，气体压力 3 MPa、温度 630℃的条件下喷涂制备 Cu 沉积层的孔隙率为 0.005%，所以孔隙率对沉积层电阻率影响有限。此外，Botcharova[29] 等在研究 Cu-Nb 合金力学性能与电性能时，通过计算结合实验测量得到了 Cu-Nb 合金中由晶界引起的电阻率占合金整体电阻率的 50% 左右，而由 Nb 原子及孔隙率引起的电阻值仅占合金整体的 2% 左右。由此可以类比，影响冷喷涂 Cu 沉积层电阻率的主要因素为晶界及颗粒 / 颗粒结合界面。

热处理改善冷喷涂沉积层电导率归因于热处理过程中的原子扩散和烧结作用。对于纯 Cu 沉积层，由于其位错能较低 (60 mJ/mm^2)，热处理温度较低时即发生动态再结晶，降低冷喷态 Cu 沉积层的位错密度并改善了颗粒 / 颗粒间的弱结合，从而提高其电导率。

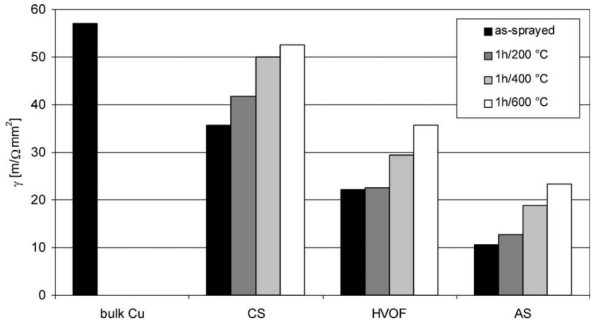


图 3 冷喷涂、HVOF 喷涂和电弧喷涂 Cu 沉积层在喷涂态和不同热处理条件下的电导率 [28]

Fig.3 Conductivity of Cu coatings processed by cold spraying, HVOF spraying and arc spraying in the as-sprayed state and after different annealing conditions [28]

2 冷喷涂沉积层耐腐蚀性能的改善

冷喷涂技术广泛应用于制备耐腐蚀涂层 [30]。因为材料的腐蚀总是从表面开始，只要改进材料表面的耐蚀性即可提高材料的整体性能。Sundararajan[12] 等在低碳钢基体上冷喷涂 316L 不锈钢沉积层，分别在 400℃、800℃和 1100℃热处理 1 小时后于 0.1 N HNO_3 水溶液中分别浸泡 1 小时和 24 小时，研究其电化学腐蚀行为，极化曲线如图 4 所示。低碳钢腐蚀电位为 -0.54 V，316L 不

锈钢为 0.19 V，冷喷涂 316L 沉积层为 -0.25 V。虽然冷喷涂 316L 沉积层耐蚀性优于低碳钢，但明显低于 316L 不锈钢块体。经 1100℃热处理后 316L 沉积层的腐蚀电位正移，接近块体 316L 不锈钢。主要原因是冷喷涂沉积层基于热处理过程中的原子扩散作用，贯穿涂层的孔隙部分愈合甚至消除，腐蚀介质无法穿过涂层到达界面与基体接触，故抗腐蚀性提高。外在表现为孔隙率降低，如表 1 所示，孔隙率降低到冷喷态的 1/4。沉积层横截面刻蚀后的 SEM 图像如图 5 所示。图中 A 为孔洞，多在三颗粒交叉点处，B 为相邻两颗粒之间的弱结合界面。随热处理温度增加，弱结合界面数量减少（对比图 5(c，d)）。冷喷涂制备的 316L 不锈钢沉积层腐蚀速率为低碳钢 1/20，但比 316L 块体高近 40 倍，经热处理 (1100℃) 后其腐蚀速率降低到接近块体 316L 不锈钢。

表 1 热处理对冷喷涂 316L 不锈钢沉积层硬度、弹性模量、孪晶晶界比例、孔隙率的影响 [12]

Table 1 The influence of heat treatment on the hardness, elastic modulus, fraction of the twin boundaries and porosity of the SS 316L cold sprayed coatings [12]

Sl.No.	Heat treatment temp.(℃)	Hardness (GPa)	Elastic modulus (GPa)	Normalised elastic modulus[a]	Fraction of twin boundaries	Porosity %
1	As coated	2.924	98.43	0.51	0.015	0.80
2	400	2.604	104.89	0.54	0.023	0.76
3	800	2.202	161.80	0.83	0.212	0.36
4	1100	2.114	164.42	0.85	0.214	0.20

a Normalised elastic modulus=Elastic modulus of the SS 316L coating/elastic modulus of the bulk SS 316L (193GPa)

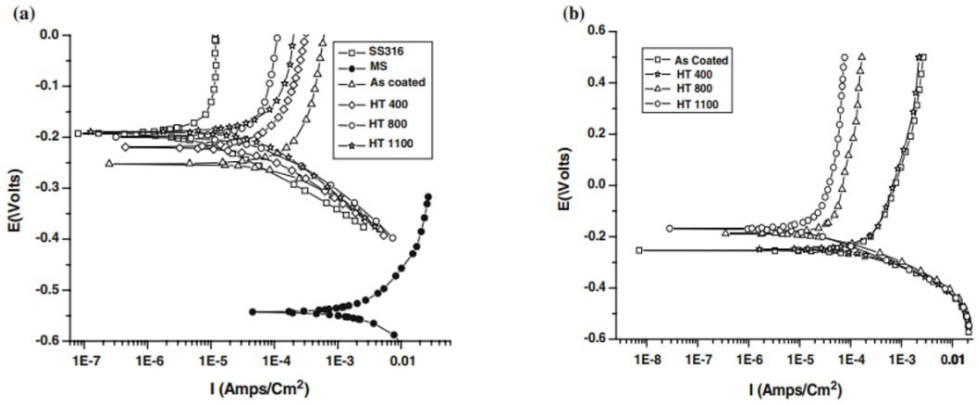


图 4 冷喷涂不锈钢沉积层在 0.1 N HNO_3 溶液中浸泡不同时间后的极化曲线：(a)1 h；(b)24 h [12]

Fig.4 Polarization plot of cold sprayed stainless steel coatings after: (a) 1 h exposure; (b) 24 h exposure in 0.1 N HNO_3 solution [12]

Chavan[31] 等在低碳钢基体上进行冷喷涂制备 Zn 沉积层的研究，以压缩空气做推进气体，在气体压力 2MPa、温度 350℃、喷距 15mm、送粉速率 23.19g/min 的条件下喷涂，制得 Zn 沉积层厚度为 750±50μm，然后对沉积层进行热处理 (150℃/1 h)。采用 SEM 观测沉积层的微观结构，并测量了沉积层的孔隙率及显微硬度。在 PH 值为 7 的 3.5% NaCl 水溶液中，用动电位极化曲线及阻抗谱表征沉积层腐蚀行为，实验结果如图 6 所示。冷喷涂沉积层腐蚀电位为 -1.34 V，热处理后其腐蚀电位正移至 -1.275 V，腐蚀电流密度降低至冷喷态的 1/10~1/7，这种变化的主要原因是热处理降低了沉积层孔隙率（由 0.47% 降低至 0.25%），且热处理过程中的原子扩散使沉积层中的微孔、微裂纹、颗粒 / 颗粒之间弱结合界面改善，甚至愈合（如图 7 中所示）。

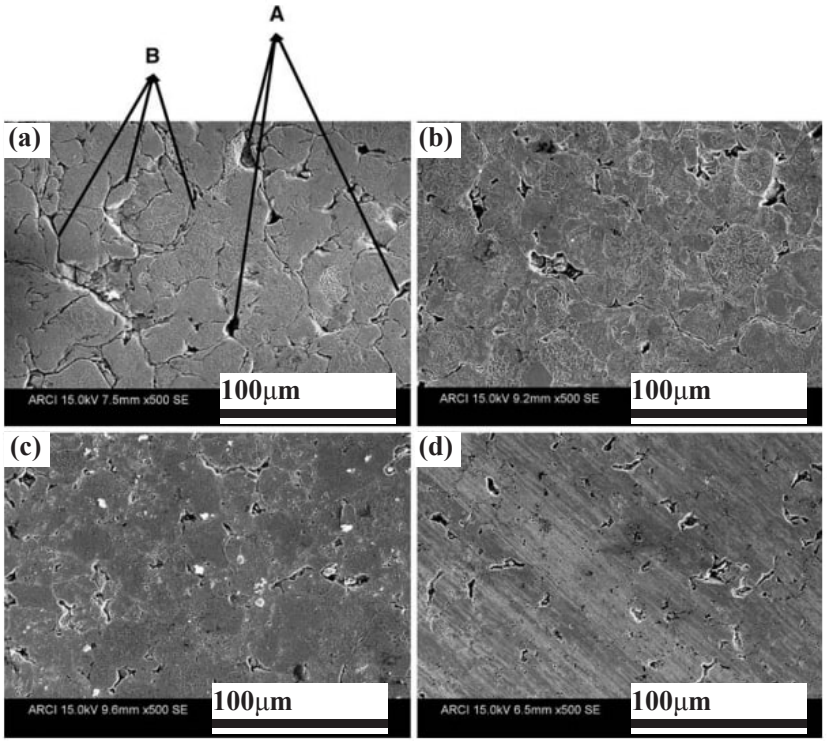


图 5 冷喷涂不锈钢沉积层 SEM 图像：(a) 冷喷态；(b)400℃热处理；(c)800℃热处理；(d)1100℃热处理 [12]

Fig.5 SEM micrographs of cold spray coatings after etching:
(a) as-sprayed; (b) 400℃ heat-treated; (c) 800℃ heat-treated; (d) 1100℃ heat-treated [12]

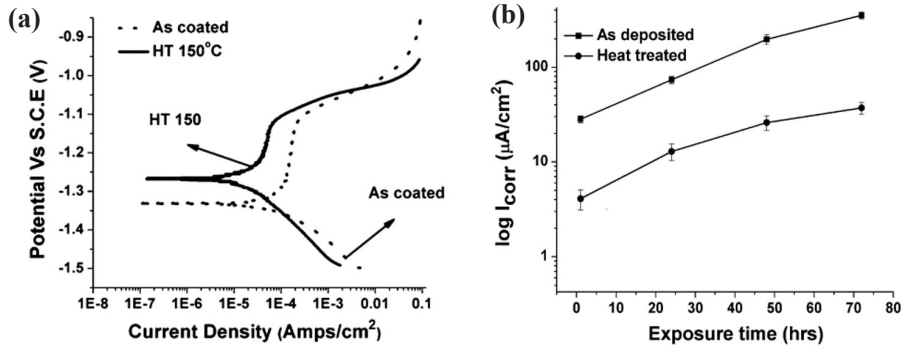


图 6 冷喷涂 Zn 沉积层经 150℃ /1 h 热处理后的极化曲线和腐蚀电流密度：(a) 极化曲线；(b) 腐蚀电流密度 [31]

Fig.6 Polarization plot and the variation of corrosion current density of the zinc coatings in as-sprayed, heat-treated conditions for a test duration of 1 h: (a) polarization plot ; (b) the variation of corrosion current density[31]

3 冷喷涂沉积层塑性的改善

大量的研究表明：冷喷涂增材制造的沉积层塑性几乎接近于零，且沉积层硬度是其块体材料的两倍之多。其一种可能原因是：冷喷涂过程中粉末颗粒以超音速碰撞基板后发生剧烈塑性变形，沉积层产生加工硬化。根据 Tabor 关系，硬度与强度成正比，即沉积层强度高于其块体材料。一般而言，材料的强度与塑性是相矛盾的，例如纳米晶 (<100nm) 材料强度高而塑性低，相反，粗晶 (>10μm) 材料塑性高而强度低。另一种可能原因是：冷喷涂过程中部分颗粒 / 颗粒间未发生局部绝热剪切失稳，因而未产生牢固的冶金结合。有限元模拟结果表明良好的冶金结合只占颗粒 / 颗

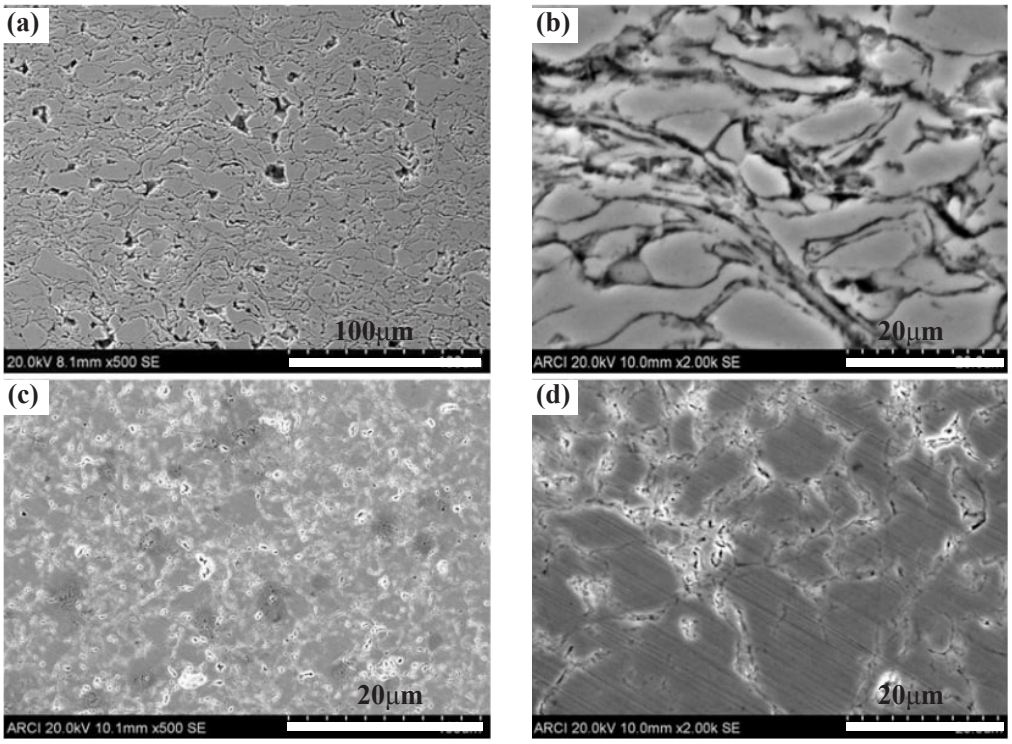
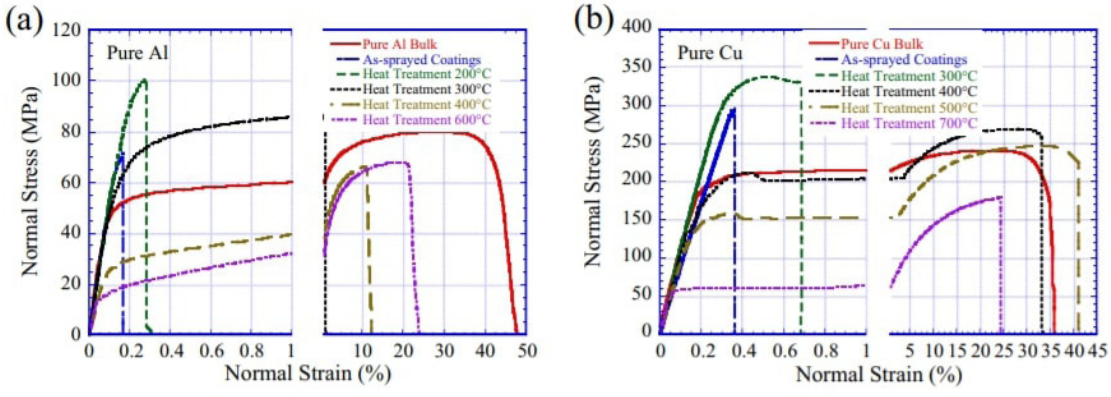


图 7 冷喷涂 Zn 沉积层 SEM 图像：(a, b) 为冷喷态；(c, d) 为热处理态 [31]

Fig.7 SEM micrographs of the zinc coatings: (a, b) as-sprayed condition; (c, d) after heat treatment at 150℃ /1 h [31]

粒间接触面积的 15~25%[32, 33]，这意味着相当多的颗粒 / 颗粒间界面未能完全结合。在沉积层受力的情况下，这些未能完全结合的界面过早开裂，故塑性极低。如前所述，冷喷涂沉积层塑性低为其本征性质，热处理是改善其塑性的重要途径。热处理过程中的回复、再结晶以及晶粒长大过程可以改变冷喷涂沉积层的微观结构，从而改善其塑性。

Huang[2] 等采用 PCS-1000 装置，推进气体为氮气，分别制备了 Al、Cu、Ti 及 316 不锈钢沉积层并研究了热处理对其力学性能的影响。分别对冷喷态和热处理态的沉积层进行拉伸试验（应力 - 应变曲线如图 8 所示），四种材料冷喷态沉积层的应变均小于 0.5%，热处理对四种沉积层塑性的改善效果各不相同。简单的热处理可使面心立方的 Al 和 Cu 沉积层塑性显著提高，而对密排六方的 Ti 沉积层塑性改善效果不明显。



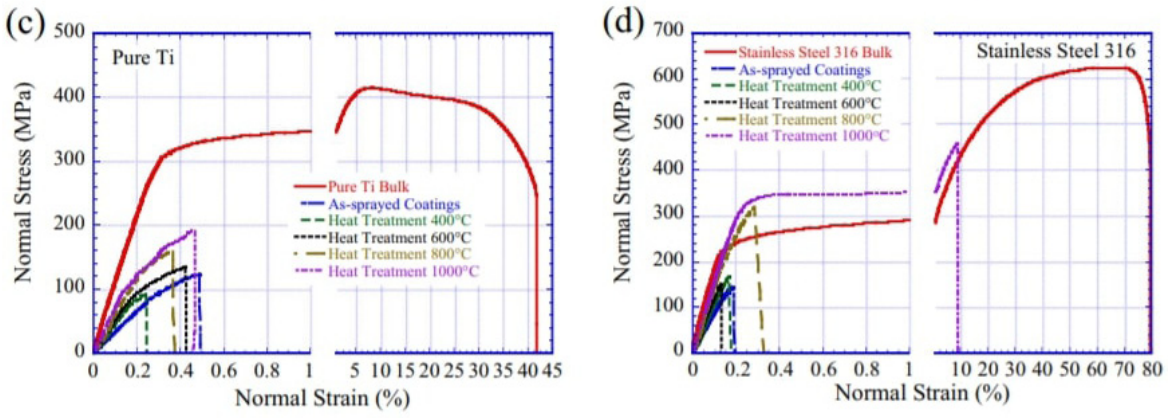


图 8 冷喷态及热处理后应力 - 应变曲线：(a)Al；(b) Cu；(c)Ti；(d)316 不锈钢 [2]

Fig. 8 Tensile properties of cold sprayed: (a) Al; (b) Cu; (c) Ti; (d) stainless steel 316 [2]

3.1 纯 Al 及铝合金沉积层塑性 [2, 34-45]

Hall[34] 等研究了热处理对冷喷涂 Al 沉积层力学性能的影响，研究结果表明，经热处理后，Al 沉积层的弹性模量、抗拉强度和延伸率接近块体材料，热处理显著降低了 Al 沉积层的位错密度，从而使其塑性得到改善。Ogawa[35] 等冷喷涂制备了 Al 沉积层，经 270℃热处理该沉积层强度与塑性比冷喷态分别提高了 2 倍与 5 倍。

Oskooie[36] 等研究冷喷涂 AA6061 铝合金沉积层，热处理后沉积层屈服强度、延伸率均有明显改善（实验结果如表 2 所示）。冷喷态的 AA6061 沉积层塑性较低，延伸率仅为 1.2%。300℃热处理后延伸率增加到 3.5%，350℃热处理后延伸率增加到 10%，但屈服强度降低。通过观察沉积层微观结构发现，冷喷涂 AA6061 沉积层经 350℃热处理后发生再结晶和晶粒长大，形成了包含粗晶和超细晶的双组织结构，从而显著提高了沉积层塑性。

表 2 冷喷涂 6061 沉积层热处理前后的力学性质 [36]

Table 2 Mechanical properties of cold sprayed 6061 depositions [36]

样品状态	屈服强度 (MPa)	延伸率 (%)
冷喷涂 AA6061 沉积层	160	1.2
冷喷涂 AA6061 沉积层 +300℃热处理	124.3	3.5
冷喷涂 AA6061 沉积层 +350℃热处理	81	10.0

3.2 纯 Cu 沉积层塑性 [2, 46-51]

Gärtner[47] 等分别采用氮气和氦气作推进气体冷喷涂制备纯 Cu 沉积层，并在 200℃、400℃、600℃下对沉积层进行热处理，研究了不同状态下样品的力学性能（应力 - 应变曲线如图 9、结果列于表 3）。与氮气相比，氦气作推进气体时得到的 Cu 沉积层无论是冷喷态还是热处理态其极限抗拉强度及断裂延伸率均更高。该现象原因可用如下公式解释 [52]：

$$V_g = M\sqrt{\gamma R T_g} \tag{3}$$

其中 M，γ，R，和 T_g 分别表示马赫数，气体比热比，比气体常数和气体温度。氮气和氦气的气体比热比分别为 1.4 和 1.66，比气体常数分别为 296.8 和 2078.2J/(kg·K)[52, 53]。将其带入公式 (3) 中可得出在使用相同设备和喷涂参数条件下，氦

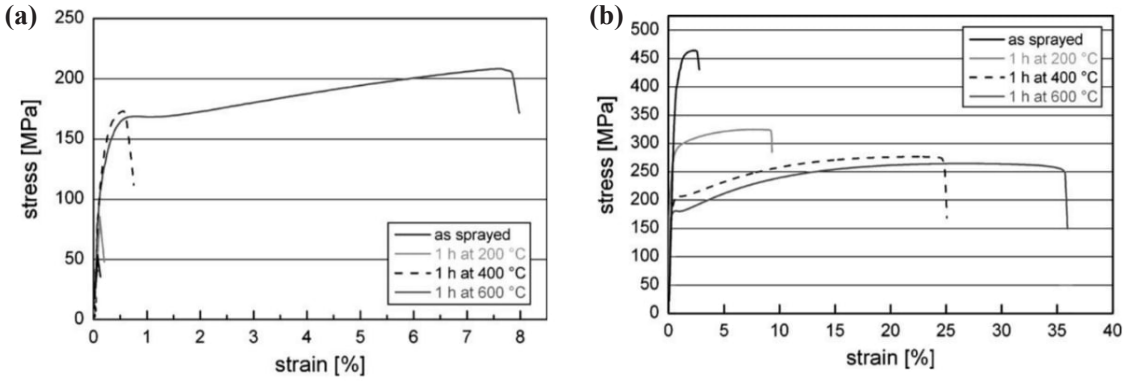


图 9 冷喷涂 Cu 沉积层的应力 - 应变曲线：(a) 氮气作推进气体；(b) 氦气作推进气体 [47]

Fig.9 Stress-strain curves of cold sprayed coatings after heat treatments: (a) N_2 as process gas ; (b) He as process gas[47]

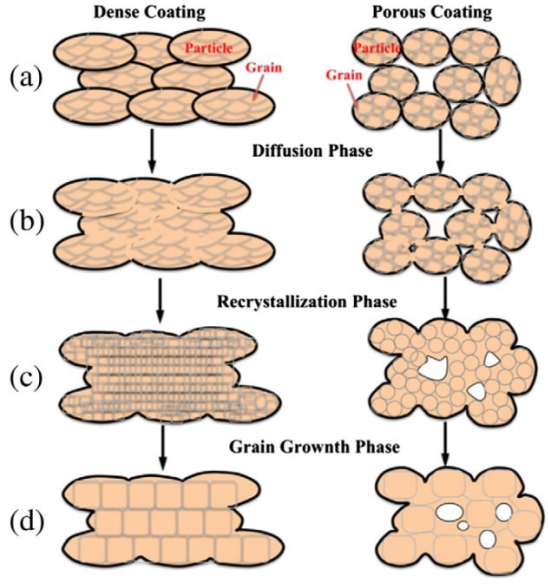


图 10 致密沉积层和多孔沉积层在热处理过程中结构的变化 [2]

Fig.10 Schematic of the evolving cold sprayed coating during heat treatment [2]

气作为推进气体的出口速度约为氮气的 2.8 倍 [52, 53]。气体速度的增加也会使原料粉末的速度增加，从而动量增大，碰撞时塑性变形程度增大，形成致密沉积层；相反，则沉积层致密性差。致密和非致密沉积层在热处理过程中微观结构变化也各不相同（如图 10 所示）。具有较大孔洞的非致密沉积层，热处理过程中孔洞收缩减小，但难以全部愈合。而致密沉积层依靠热处理过程中的原子扩散、再结晶和晶粒生长过程可以愈合颗粒 / 颗粒界面，形成新晶粒与晶界。另外，从图 8(b) 可见，冷喷涂 Cu 沉积层经不同程度热处理后应变非单调变化（如表 4 所示）。经 500℃热处理后 Cu 沉积层应变已经达到 40%，孔隙率降低到 0.04%，晶粒细小而均匀，而 700℃热处理后其应变反而降低。Cu 的再结晶温度约为 433℃，故 500℃ /4 h 热处理后沉积层已经完全再结晶并发生晶粒长大现象。700℃热处理时温度过高，会导致晶粒异

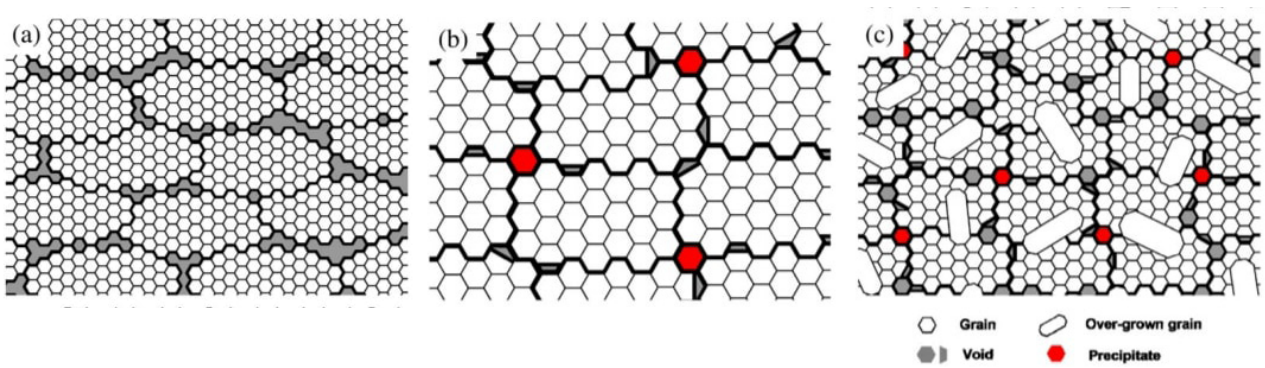


图 11 热处理工艺优化示意图：(a) 冷喷态沉积层中的晶粒；(b) 热处理后晶粒均匀长大；(c) 超过最佳热处理温度时异常生长的晶粒 [51]

Fig.11 Schematic description on optimization of annealing process: (a) grains in as-sprayed copper coating; (b) uniformly grown grains after optimal annealing; (c) abnormally grown grains over optimal annealing temperature [51]

常长大，降低其力学性能。Seo[51] 等给出热处理温度影响晶粒生长的示意图（如图 11）。热处理温度适宜，晶粒生长均匀（图 11(b)）；当温度过高时发生部分晶粒异常长大、微孔粗化为孔洞并且杂质元素在晶界处偏聚（图 11(c)），这些变化会降低沉积层力学性能。

表 3 用氮气、氦气冷喷涂 Cu 沉积层及热处理后的力学性能 [47]

Table 3 Mechanical properties of cold sprayed deposition produced by N_2 and He before and after different heat treatments conditions [47]

样品状态	屈服强度 (MPa)	极限强度 (MPa)	延伸率 (%)
N_2 气喷涂沉积层			
冷喷态	-	45	<0.1
200℃ /1h 热处理	-	85	<0.1
400℃ /1h 热处理	150	170	0.5
600℃ /1h 热处理	165	210	8
He 气喷涂沉积层			
冷喷态	400	450	2
200℃ /1h 热处理	255	304	4
400℃ /1h 热处理	190	280	20
600℃ /1h 热处理	170	260	24

表 4 冷喷涂 Cu 沉积层热处理温度与应变的关系 [2]

Table 4 Relationship between annealing temperature and strain of cold sprayed Cu deposition [2]

样品状态	块体	冷喷态	300℃热处理	400℃热处理	500℃热处理	700℃热处理
应变 (%)	36	<0.4	0.7	31	40	25

Calla[46] 等研究冷喷涂工艺条件及热处理对冷喷涂 Cu 沉积层力学性能的影响。采用温度为 250℃的氦气作推进气体，600℃ /1h 热处理后沉积层的应力 - 应变曲线如图 12 所示。沉积层经热处理后延伸率达到了 35%，这表明以氦气作推进气体喷涂得到的 Cu 沉积层致密，热处理可愈合沉积层中的微孔、微裂纹以及颗粒 / 颗粒间的不良结合界面，从而显著提高其塑性。但其延伸率仍低于轧制 Cu 板，说明热处理不能使沉积层中的缺陷全部愈合。

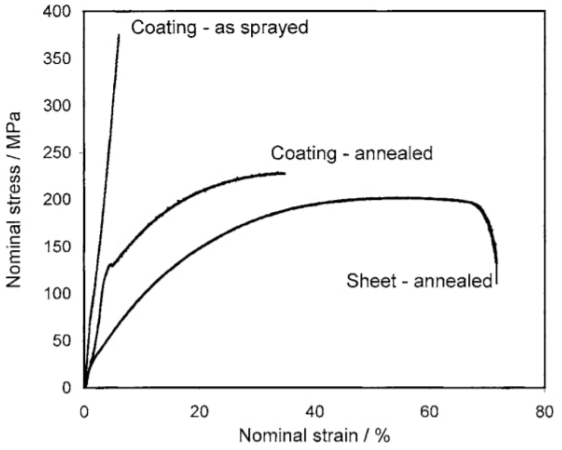


图 12 He 冷喷态 Cu 沉积层及热处理后的应力 - 应变曲线 [46]

Fig.12 Tensile behavior of copper sprayed with helium at 523 K in both the as-sprayed state and following annealing at 873 K for 1 h [46]

3.3 纯 Ni 沉积层塑性

Decker[54] 等对冷喷涂纯 Ni 沉积层进行了 600℃ /1 h 热处理。热处理态沉积层微观结构研究表明：(1) 热处理消除了沉积层中的残余应力和加工硬化；(2) 降低了位错密度；(3) 热处理过程中的回复与再结晶改变了沉积层微观结构，形成了均匀的等轴晶，改善了颗粒 / 颗粒界面的结合状态。对热处理前后样品进行拉伸与压缩试验，结果如表 5 所示。冷喷态沉积层为典型的脆性，主要表现为：(1) 断裂应变很低；(2) 屈服强度等于断裂强度。冷喷态沉积层屈服强度为相应块体材料的 5 倍，而断裂应变仅为块体材料的 1/1500。600℃ /1h 热处理后沉积层的屈服强度降低，断裂应变显著提高。这是因为热处理过程中沉积层发生再结晶，晶粒细化为均匀的等轴晶 (<10μm)，微观结构的改变提高了沉积层塑性。

上述冷喷涂纯 Cu、纯 Al、铝合金与纯 Ni 沉积层，经热处理后沉积层塑性均有明显改善，但改善的程度不同，这归因于材料层错能的差异。Cu 的层错能最低，仅为 60 mJ/mm^2，Ni 次之，为 130mJ/mm^2，Al 为 200mJ/mm^2。

表 5 冷喷涂纯 Ni 沉积层及热处理态的力学性能 [54]

Table 5 Mechanical properties of as-sprayed and annealed Ni coatings [54]

样品状态	样品状态	杨氏模量 E (Gpa)	屈服强度 σy° (MPa)	断裂强度 σ° (MPa)	断裂应变 ξ f
拉伸	冷喷态	158±6	300±119	300±119	0.0002
	600℃ /1 h 热处理	125±31	207±57	304±101	0.0956
	块体	207	59	317	0.30
压缩	冷喷态	198±56	983±100	1271±96	0.0382
	600℃ /1 h 热处理	125±31	231±2	411±13	0.0923
	块体	207	59	317	0.30

3.4 纯 Ti 与 Ti6Al4V 沉积层塑性

钛及钛合金的比强度高，耐蚀性能优良，在航空航天、汽车交通等领域有广泛的应用。冷喷涂制备耐腐蚀的钛沉积层，在石油化工、海水脱盐等领域已取得实际应用。但冷喷涂钛及钛合金沉积层同样呈现出脆性材料的特征，仍需热处理改善它们的塑性。

Jahedi[55] 和 Zkahiri[56] 等为了实现冷喷涂近净成型与增材制造，研究了冷喷涂纯 Ti 沉积层及后续的热处理过程。实验采用氢化脱氢 (HDH) 法制备的不规则形貌纯 Ti 粉末，平均粒径 27μm，成分为：氧 0.35%、碳 0.12%、硅 0.9%、其余 0.44%、Ti 余量。采用 KINETIKS® 4000 装置，推进气体分别采用氦气和氮气。使用氦气时：气体压力 1.5MPa、温度 600℃；使用氮气时：气体压力 2.5MPa、温度 800℃。热处理制度分别采用 550℃ /2h 和 850℃ /1h，实验结果如图 13 所示。冷喷态样品抗拉强度达 800MPa，应变仅 0.02%，呈现脆性特征。冷喷态样品微观结构（图 13(b)）表明，沉积层致密，Ti 粉末颗粒经历了高度塑性变形和扁平化。550℃ /2h 热处理后，样品抗拉强度降低至 600MPa，应变提高到 8%，塑性得到改善。沉积层在热处理期间发生了再结晶，形成了由粗晶和超细等轴晶组成的混合组织，如图 13(c) 所示。当 850℃ /1h 热处理时，沉积层应变提高到 12%。但根据 ASTM 标准，3 级纯 Ti 脱盐管要求在 850℃ /1h 热处理后强度 >530MPa，延伸率 >18%，所以提高冷喷涂纯 Ti 沉积层塑性的方法仍需进一步研究。

Huang[2] 等研究了热处理对冷喷涂 Ti 沉积层力学性能的影响，实验采用 PCS-1000 装置喷涂，推进气体采用氮气，原料粉末为球形纯 Ti 粉，平均粒径 30μm。喷涂参数：气体压力 3 MPa、温度 900℃、喷距 30mm、送粉速率 60g/min。采

用的热处理制度分别为 400℃、600℃、800℃及 1000℃下在氩气中恒温 4 h 后随炉冷却至室温，随后通过拉伸试验得到样品的应力 - 应变曲线，如图 14 所示。块体 Ti 的抗拉强度 >400MPa，延伸率 >40%，冷喷涂 Ti 沉积层抗拉强度 <200MPa，延伸率 <0.5%。1000℃ /4h 热处理后沉积层力学性能并没有显著改善，这与冷喷涂 Ti 沉积层中存在的大量孔隙相关。用图像法测定 Ti 沉积层的孔隙率（表 6），1000℃热处理后孔隙率仍高达 7.6%，故冷喷涂纯 Ti 沉积层中的裂纹和孔隙等缺陷是制约其力学性能提高的关键因素。

表 6 冷喷涂纯 Ti 沉积层及热处理后的孔隙率 [2]

Table 6 Porosity values of Ti coatings in as-sprayed and heat treated conditions [2]

样品状态	孔隙率 (%)
冷喷态	14.2
600℃热处理	10.5
1000℃热处理	7.6

Papyrin[57] 等研究了冷喷涂成型 Ti 及 Ti 合金。实验采用 HDH 法制备的不规则形貌纯 Ti 粉末，平均粒径 21μm。喷涂时以氦气作推进气体，喷涂参数：气体压力 2.4MPa、温度 450℃与 550℃、喷距 25mm、喷枪移动速度 100mm/s。沉积层微观结构研究表明，450℃喷涂时沉积层孔隙率为 12%，550℃喷涂时孔隙率降低到 9%。对沉积层进行热处理（840℃ /4h）和热等静压处理（103MPa，900℃ /2 h），并通过拉伸试验得到冷喷态、热处理态和热等静压处理态材料的应力 - 应变曲线，如图 15 所示。冷喷态材料的屈服强度为块体材料的 1/2，塑性极低。热处理后材料的应力 - 应变曲线（曲线 3）显示其屈服强度比冷喷态提高 2.5 倍，但延伸率仍很低（<0.47%）。热等静压处理后材料的延伸率提高至 4%。由此可见，热等静压处理可以更有效愈合冷喷涂沉积层中的缺陷。

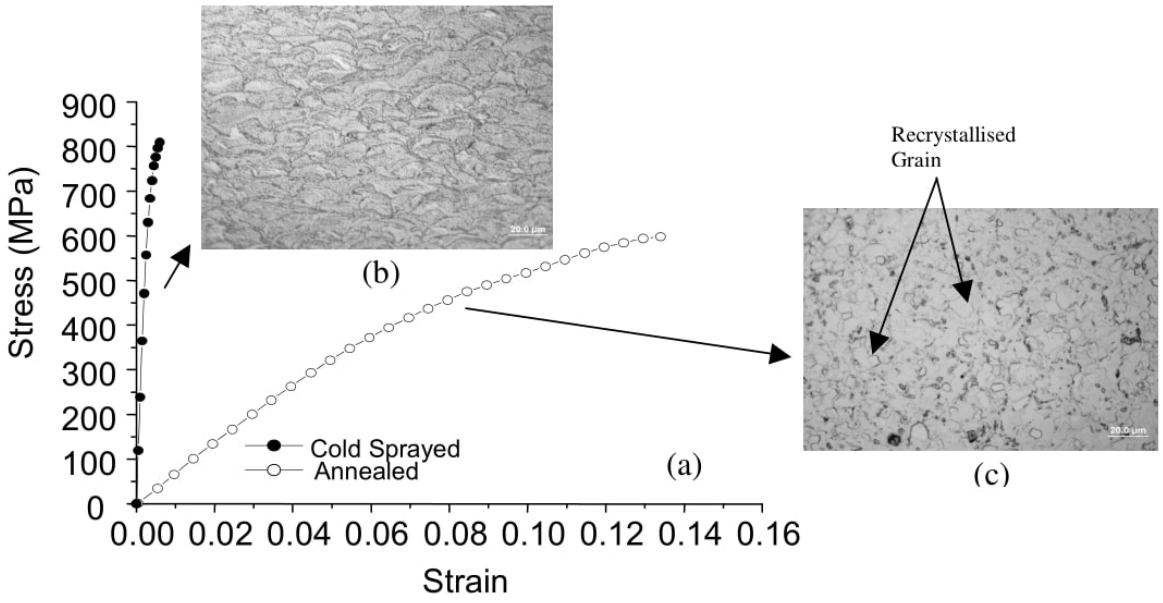


图 13 (a) 热处理前后冷喷涂 Ti 沉积层的应力 - 应变曲线；(b) 冷喷态；(c) 热处理态的微观结构 [55]

Fig.13 (a) Tensile stress versus strain for cold sprayed CP titanium before and after thermal treatment; (b) as-sprayed; (c) corresponding microstructure heat treated materials [55]

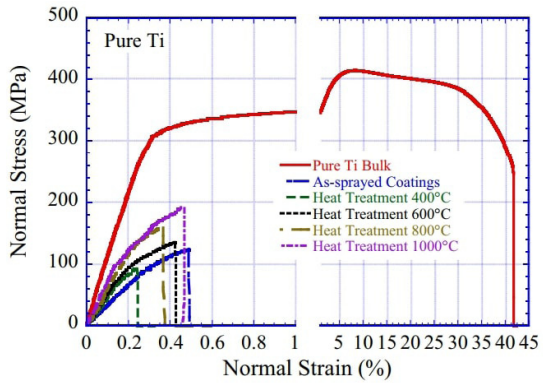


图 14 冷喷涂 Ti 沉积层及热处理后的拉伸性能 [2]

Fig. 14 Tensile properties of Ti coatings in as-sprayed and heat treated conditions [2]

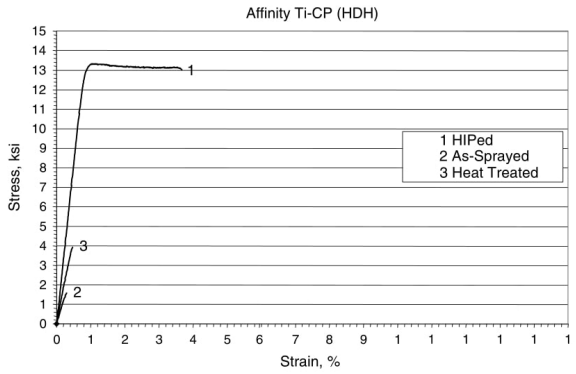


图 15 冷喷态 Ti 沉积层、热处理后及热等静压处理后的应力 - 应变曲线 [57]

Fig.15 Stress-strain curve comparing the as-sprayed, heat-treated and HIPed properties for Ti (HDH) [57]

Ti6Al4V 合金为双相（hcp α 相呈板条状，bcc β 相为魏氏组织）组成的低密度合金。热加工状态材料的力学性能为：屈服强度 828 MPa、极限强度 924 MPa、弹性模量 105 MPa、延伸率 14%、断面收缩率 45%、硬度 360 HV。冷喷涂 Ti6Al4V 合金沉积层的力学性能通常较差，特别是其塑性极低，应变一般不超过 0.5%[58-62]。研究者从多方面研究冷喷涂条件对 Ti6Al4V 沉积层塑性的影响，均未获得满意结果，热处理对其塑性改善效果仍有限。即使 Vo[59] 等采用氮气作推进气体喷涂，600℃ /2 h 热处理后材料应变仍远低于 0.1（如图 16 所示）。

Blose[21] 等针对热处理改善冷喷涂 Ti6Al4V 沉积层塑性不理想的问题，采用热等静压工艺 (HIP) 获得了显著的效果。他们的实验方案如下：采用等离子雾化的球形 Ti6Al4V 合金粉末，氦气作推进气体，在气体压力 2.4 MPa、温度 530℃的条件下喷涂，对沉积层分别进行热处理 (840℃ /4h) 和热等静压处理（He 气，103 MPa，900℃ /2 h）。通过拉伸试验获得三种条件下材料的力学性能，结果如图 17 所示。图 18 为热等静压前后冷喷涂 Ti6Al4V 沉积层显微组织。HIP 处理后沉积层应变急剧增加到 14%，这是因为 HIP 处理使沉积层高度致密化，密度接近其理论值。图 18(a) 为冷喷态

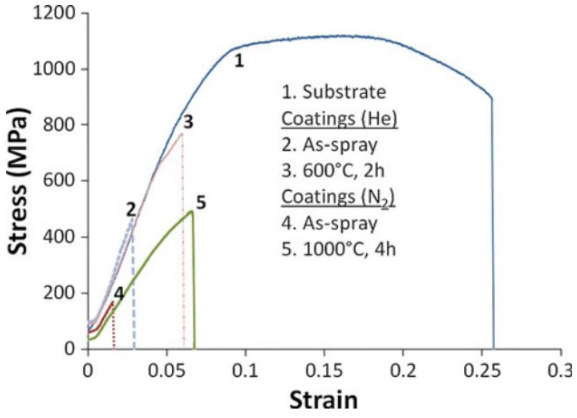


图 16 Ti6Al4V 基体以及采用氮气和氦气喷涂的 Ti6Al4V 沉积层的应力 - 应变曲线 [59]

Fig. 16 Typical stress-strain curves for Ti6Al4V substrate, He-sprayed Ti-6Al-4V coatings and N_2-sprayed Ti6Al4V coatings [59]

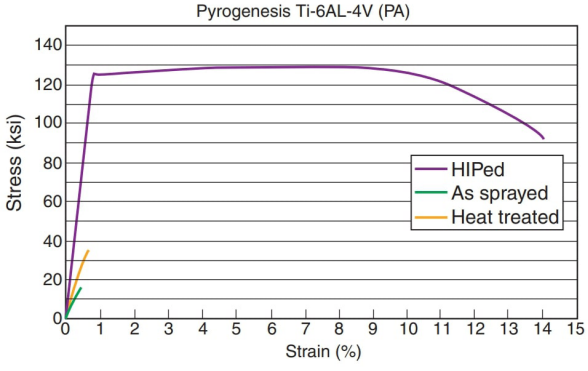


图 17 Ti6Al4V 沉积层冷喷态、热处理态和热等静压处理态的应力 - 应变曲线 [21]

Fig.17 Stress vs. strain plot comparing the as-sprayed, heat-treated and HIPed properties for Ti6Al4V [21]

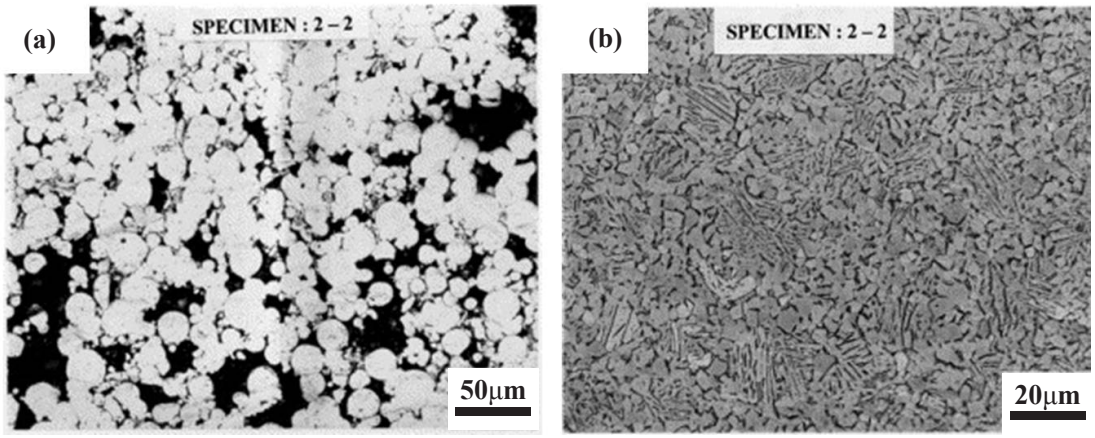


图 18 冷喷涂 Ti6Al4V 沉积层显微组织：(a) 热等静压处理前；(b) 热等静压处理后 [21]

Fig.18 Microstructure of Ti-6Al-4V coatings: (a) as-sprayed Ti-6Al-4V; (b) HIPed Ti-6Al-4V Coating [21]

Ti6Al4V 沉积层的显微组织，孔隙率高达 18%，HIP 处理后其孔隙率降低至接近 0%。热等静压适用于处理尺寸较小的部件如涡轮发动机叶片等，由于其尺寸限制，应用到大尺寸部件时仍有难度。因此改善大尺寸冷喷涂 Ti6Al4V 合金部件的塑性仍是有待进一步解决的问题。

3.5 不锈钢沉积层塑性

Coddet[63] 等以氦气作推进气体冷喷涂制备 304L 不锈钢沉积层，工艺参数如表 7 所示。对冷喷涂沉积层分别进行 400℃、1050℃ /4 h 热处理后测试其力学性能，实验结果如表 8 及图 19 所示。冷喷态及 400℃ /4 h 热处理态样品的抗拉强度分别为 629MPa 与 525MPa，样品呈现脆性断裂。1050℃ /4h 热处理后，由于热处理过程中的原子扩散和烧结作用，沉积层内部位错堆垛减少，微观结构重组，颗粒 / 颗粒间弱结合界面得到改善或愈合，断裂延伸率提高至 10%。冷喷态及 1050℃ /4h 热处理态样品的断口形貌可以证明：冷喷态样品为脆性断裂，断口为解理状，而 1050℃ /4h 热处理态样品为塑性断裂，断口为韧窝状。

表 7 冷喷涂 304L 不锈钢沉积层主要参数 [63]

Table 7 Main parameters for the cold sprayed 304L stainless steel [63]

编号	压力 (bars)	温度 (℃)	载气流量 (L/min)	送粉速率 (g/min)	喷距 (mm)
CS28	27.9±0.5	545±10	54.5±1	15±1	22±2
CS23	23.1±0.5	550±10	56.5±1	18±1	22±2

表 8 冷喷涂 304L 沉积层及热处理后的性能 [63]

Table 8 Porosities of 304L deposits in as-sprayed and heat treated conditions [63]

样品	热处理温度 (℃)	极限抗拉强度 (MPa)	屈服强度 (MPa)	断裂应变 (%)	硬度 $HV_{0.2}$	孔隙率 (%)
CS28	-	629±10	629±10	#0	440±9	1.1-1.5
CS28	400±5	525±10	525±10	#0	459±11	1.0-2.2
CS28	1050±5	422±5	310±10	9.9±1	144±22	1.7-2.9
CS23	-	228±10	228±10	#0	437±15	1.5-2.0
CS23	400±5	304±5	304±10	#0	450±7	0.9-1.7
CS23	1050±5	432±5	331±10	6.7±1	161±11	3.1-5.0

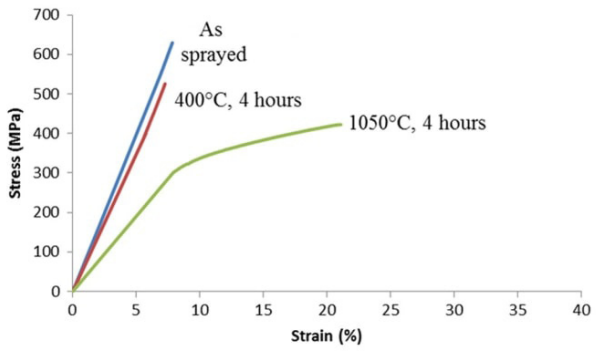


图 19 冷喷态 304L 不锈钢沉积层及经热处理后的应力 - 应变曲线 [63]

Fig.19 Typical stress–strain curves of deposits sprayed at a nozzle pressure of about 28 bars (CS28) in as-sprayed and annealed conditions [63]

Bandar[64] 等采用 KINETIKS® 4000 冷喷涂装置，分别以氮气和氦气作推进气体制备了 316L 不锈钢沉积层，工艺参数如表 9 所示。对沉积层分别进行 400℃、800℃、1000℃、1100℃ /1h 热处理后随炉冷却至室温。沉积层微观结构分析表明：氮气做推进气体时冷喷态和热处理态沉积层的孔隙率均小于 0.2%；氮气做推进气体时冷喷态沉积层孔隙率为 1.6%，400℃ /1 h 热处理后孔隙率降低至 0.8%，800℃以上热处理后孔隙率降低至小于 0.2%。拉伸试验结果表明（表 10），冷喷态沉积层延伸率最低，延伸率随热处理温度增加而增加。图 20 为氮气喷涂 316L 沉积层热处理前后的应力 - 应变曲线，800℃以上热处理后延伸率显著增加，1100℃热处理后沉积层内部已完全再结晶，微观结构明显变化，晶粒细化而均匀，延伸率高达 22.7%。

表 9 冷喷涂 316L 不锈钢沉积层工艺参数 [64]

Table 9 Cold spray parameters of cold sprayed 316L deposition [64]

	N_2	He
气体压力 (MPa)	4	4
气体温度 (℃)	700	350
喷枪移动速度 (mm/s)	300	300
喷距 (mm)	80	80
送粉速率 (g/min)	20	20
颗粒速度 (m/s)	838±84	996±138

表 10 冷喷态及热处理态 316L 沉积层的抗拉强度与延伸率 [64]

Table 10 The tensile strength and elongation ratio of 316L coatings in as-sprayed and heat treated conditions [64]

样品	N_2		He	
	抗拉强度 (MPa)	延伸率 (%)	抗拉强度 (MPa)	延伸率 (%)
冷喷态	113±5	1.3±0.1	230	-
400℃热处理	91±9	1.0±0.1	-	-
800℃热处理	349±56	3.7±1.0	-	-
1000℃热处理	571±50	14.2±1.1	202	10.6
1100℃热处理	433±39	22.7±3.6	230	12.8

4 总结与展望

作为本文结束语，概括如下几点认识。

(1) 冷喷涂金属沉积层属脆性材料

无论采用低压冷喷涂还是高压冷喷涂、推进气体是氮气还是氦气、金属材料是易滑移变形的 fcc 还是滑移困难的 bcc 或 hcp 结构，冷喷涂制备的金属沉积层的塑性极低，属典型脆性材料。冷喷涂沉积层形成过程中，颗粒高速碰撞基体或已沉积层，依靠颗粒动能及碰撞瞬间产生的热能发生局部绝热剪切失稳，从而和基板或其他颗粒形成冶金结合（强结合）。但是强结合区域仅占颗粒 / 颗粒接触面积的 25% 左右 [32]，其余部分为弱结合，同时沉积层中还存在间隙、微孔、微裂纹

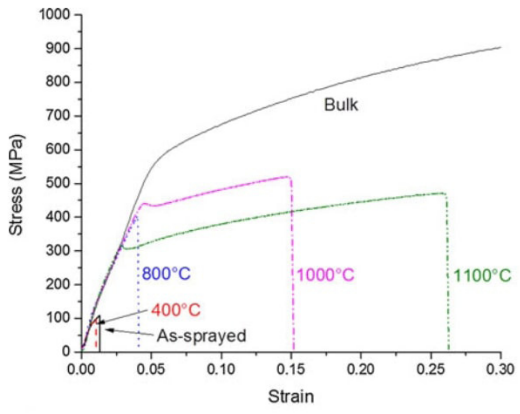


图 20 冷喷态与热处理态 316L 沉积层的应力 - 应变曲线 [64]

Fig.20 Stress-strain curves of sprayed 316L coatings in as-sprayed and heat treated conditions [64]

以及氧化物夹杂等缺陷。在受力情况下裂纹自缺陷处产生，并沿着弱结合界面快速扩展，微观裂纹互相连接成为宏观裂纹导致拉伸条件下沉积层发生无缩颈的脆断。

(2) 热处理是改善冷喷涂沉积层塑性的有效途径

冷喷涂沉积层经热处理后塑性得到了明显的改善。这主要因为中低温热处理消除了沉积层内残余压应力，改善了微缺陷，使较大孔洞发生了粗化和球化，从而减少了裂纹源。当热处理温度增加到沉积层材料熔点一半左右时沉积层发生再结晶，其微观结构由原来剧烈塑性变形的扁平颗粒叠加形成的层状结构改变为均匀的等轴晶结构。新晶粒间结合紧密, 结合强度接近相应块体材料，故塑性得到大幅度提高。同时，热处理作用于不同晶体结构金属其改善效果也存在差异，如对 fcc 结构的冷喷涂 Al 和 Cu 沉积层改善效果明显，而对 hcp 结构的冷喷涂 Ti 沉积层改善效果不大。其原因为 hcp 结构金属由于塑性较低在喷涂过程中易在沉积层中产生尺寸较大的孔隙，而热处理无法有效消除这部分缺陷从而显著改善其力学性能。相反，fcc 结构金属易形成致密沉积层，从而使热处理更有效地发挥其作用。

(3) 克服冷喷涂沉积层脆性是一项具有挑战性的任务

冷喷涂技术发展到今天，已向着节省材料、降低成本和快速制造的方向发展 [19]。因此，冷喷涂材料必需具备一定的强度和塑性，才能达到工程应用的要求。本文介绍了热处理对冷喷涂制备的各类金属材料沉积层塑性的改善，但热处理无法完全消除冷喷涂材料内部的孔洞及不良结合界面等缺陷，故其整体性能仍不能完全满足工程应用要求。因此，需要进一步研究探索其他适合冷喷涂技术特点的处理工艺（如热等静压、激光辅助加热、搅拌摩擦焊等），通过调控冷喷涂材料的组织结构进一步提高其整体性能。

参考文献

[1]Walker M. Microstructure and bonding mechanisms in cold spray coatings[J]. Materials Science and Technology, 2018, 34(17): 2057-2077.

[2]Huang R, Sone M, Ma W, et al. The effects of heat treatment on the mechanical properties of cold-sprayed coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 261: 278-288.

[3]Borchers C, Gärtner F, Stoltenhoff T, et al. Formation of persistent dislocation loops by ultra-high strain-rate deformation during cold spraying[J]. Acta Materialia, 2005, 53(10): 2991-3000.

[4]Petráčková K, Kondas J, Guagliano M. Mechanical performance of cold-sprayed A357 aluminum alloy coatings for repair and additive manufacturing[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2017, 26(8): 1888-1897.

[5]Zhu L, Jen T C, Pan Y T, et al. Particle bonding mechanism in cold gas dynamic spray: a three-dimensional approach[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2017, 26(8): 1859-1873.

[6]Rokni M R, Nutt S R, Widener C A, et al. Review of relationship between particle deformation, coating microstructure, and properties in high-pressure cold spray[J]. Journal of thermal spray technology, 2017, 26(6): 1308-1355.

[7]Gärtner F, Stoltenhoff T, Voyer J, et al. Mechanical properties of cold-sprayed and thermally sprayed copper coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(24): 6770-6782.

[8]Cavaliere P, Cavaliere L, Lekhwani. Cold-Spray Coatings[M]. Springer, 2018.

[9]Villafuerte J. Modern cold spray: materials, process, and applications[M]. Springer, 2015.

[10]Champagne V K. The cold spray materials deposition

process[M]. Elsevier Science, 2007.

[11]Koivuluoto H, Vuoristo P. Structure and corrosion properties of cold sprayed coatings: a review[J]. Surface engineering, 2014, 30(6): 404-413.

[12]Sundararajan G, Phani P S, Jyothirmayi A, et al. The influence of heat treatment on the microstructural, mechanical and corrosion behaviour of cold sprayed SS 316L coatings[J]. Journal of materials science, 2009, 44(9): 2320-2326.

[13]Faizan-Ur-Rab M, Zahiri S H, King P C, et al. Utilization of Titanium Particle Impact Location to Validate a 3D Multicomponent Model for Cold Spray Additive Manufacturing[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2017, 26(8): 1874-1887.

[14]Froes F H, Dutta B. The additive manufacturing (AM) of titanium alloys[C]. Advanced Materials Research. Trans Tech Publications Ltd, 2014, 1019: 19-25.

[15]Sova A, Grigoriev S, Okunkova A, et al. Potential of cold gas dynamic spray as additive manufacturing technology[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2013, 69(9-12): 2269-2278.

[16]MacDonald D, Fernández R, Delloro F, et al. Cold spraying of armstrong process titanium powder for additive manufacturing[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2017, 26(4): 598-609.

[17]Wang X, Feng F, Klecka M A, et al. Characterization and modeling of the bonding process in cold spray additive manufacturing[J]. Additive Manufacturing, 2015, 8: 149-162.

[18]Benenati G, Lupoi R. Development of a deposition strategy in Cold Spray for Additive Manufacturing to minimize residual stresses[J]. Procedia CIRP, 2016, 55: 101-108.

[19]Raoelison R N, Verdy C, Liao H. Cold gas dynamic spray additive manufacturing today: Deposit possibilities, technological solutions and viable applications[J]. Materials & Design, 2017, 133: 266-287.

[20]Lynch M E, Gu W, El-Wardany T, et al. Design and topology/shape structural optimisation for additively manufactured cold sprayed components: This paper presents an additive manufactured cold spray component which is shape optimised to achieve 60% reduction in stress and 20% reduction in weight[J]. Virtual and Physical Prototyping, 2013, 8(3): 213-231.

[21]Blose R E, Walker B H, Walker R M, et al. New opportunities to use cold spray process for applying additive features to titanium alloys[J]. Metal Powder Report, 2006, 61(9): 30-37.

[22]Villafuerte J. Considering cold spray for additive manufacturing[J]. Advanced Materials & Processes, 2014, 50: 50-52.

[23]Farjam A, Cormier Y, Dupuis P, et al. Influence of alumina addition to Aluminum fins for compact heat exchangers produced by cold spray additive manufacturing[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2015, 24(7): 1256-1268.

[24]Cormier Y, Dupuis P, Jodoin B, et al. Pyramidal fin arrays performance using streamwise anisotropic materials by cold spray additive manufacturing[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2016, 25(1-2): 170-182.

[25]Yin S, Cavaliere P, Aldwell B, et al. Cold spray additive manufacturing and repair: Fundamentals and applications[J]. Additive Manufacturing, 2018, 21: 628-650.

[26]Pattison J, Celotto S, Morgan R, et al. Cold gas dynamic manufacturing: A non-thermal approach to freeform fabrication[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2007, 47(3-4): 627-634.

[27]Li W Y, Li C J, Liao H. Effect of annealing treatment on the microstructure and properties of cold-sprayed Cu coating[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2006, 15(2): 206-211.

[28]Stoltenhoff T, Borchers C, Gärtner F, et al. Microstructures and key properties of cold-sprayed and thermally sprayed copper coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(16-17): 4947-4960.

[29]Botcharova E, Freudenberger J, Schultz L. Mechanical and electrical properties of mechanically alloyed nanocrystalline Cu–Nb alloys[J]. Acta materialia, 2006, 54(12): 3333-3341.

[30]Bala N, Singh H, Karthikeyan J, et al. Cold spray coating process for corrosion protection: a review[J]. Surface Engineering, 2014, 30(6): 414-421.

[31]Chavan N M, Kiran B, Jyothirmayi A, et al. The corrosion behavior of cold sprayed zinc coatings on mild steel substrate[J]. Journal of thermal spray technology, 2013, 22(4): 463-470.

[32]Assadi H, Gärtner F, Stoltenhoff T, et al. Bonding mechanism in cold gas spraying[J]. Acta Materialia, 2003, 51(15): 4379-4394.

[33]Grujicic M, Saylor J R, Beasley D E, et al. Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process[J]. Applied Surface Science, 2003, 219(3-4): 211-227.

[34]Hall A C, Cook D J, Neiser R A, et al. The effect of a simple annealing heat treatment on the mechanical properties of cold-sprayed aluminum[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2006, 15(2): 233-238.

[35]Ogawa K, Ito K, Ichimura K, et al. Characterization of low-pressure cold-sprayed aluminum coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, 17(5-6): 728-735.

[36]Oskooie M S, Asgharzadeh H, Kim H S. Microstructure, plastic deformation and strengthening mechanisms of an Al–Mg–Si alloy with a bimodal grain structure[J]. Journal of alloys and compounds, 2015, 632: 540-548.

[37]Choi W B, Li L, Luzin V, et al. Integrated characterization of cold sprayed aluminum coatings[J]. Acta Materialia, 2007, 55(3): 857-866.

[38]Rokni M R, Widener C A, Champagne V R. Microstructural evolution of 6061 aluminum gas-atomized powder and high-pressure cold-sprayed deposition[J]. Journal of thermal spray technology, 2014, 23(3): 514-524.

[39]Lin B, Zhang W W. Effect of heat treatment on morphology of Fe-rich intermetallics in Al–Cu alloys[J]. Materials Science and Technology, 2017, 33(6): 738-743.

[40]Murray J W, Zuccoli M V, Hussain T. Heat treatment of cold-sprayed C355 Al for repair: microstructure and mechanical properties[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2018, 27(1-2): 159-168.

[41]Rokni M R, Widener C A, Ahrenkiel S P, et al. Annealing behaviour of 6061 aluminium deposited by high pressure cold spray[J]. Surface engineering, 2014, 30(5): 361-368.

[42]Rokni M R, Widener C A, Champagne V K, et al. Microstructure and mechanical properties of cold sprayed 7075 deposition during non-isothermal annealing[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 276: 305-315.

[43]Rokni M R, Widener C A, Champagne V K, et al. The effects of heat treatment on 7075 Al cold spray deposits[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 310: 278-285.

[44]Rokni M R, Widener C A, Champagne V R. Microstructural stability of ultrafine grained cold sprayed 6061 aluminum alloy[J]. Applied surface science, 2014, 290: 482-489.

[45]Rokni M R, Widener C A, Ozdemir O C, et al. Microstructure and mechanical properties of cold sprayed 6061 Al in As-sprayed and heat treated condition[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 309: 641-650.

[46]Calla E, McCartney D G, Shipway P H. Effect of deposition conditions on the properties and annealing behavior of cold-sprayed copper[J]. Journal of thermal spray technology, 2006, 15(2): 255-262.

[47]Gärtner F, Stoltenhoff T, Voyer J, et al. Mechanical properties of cold-sprayed and thermally sprayed copper coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(24): 6770-6782.

[48]Koivuluoto H, Lagerbom J, Vuoristo P. Microstructural studies of cold sprayed copper, nickel, and nickel-30% copper coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2007, 16(4): 488-497.

[49]McCune R C, Donlon W T, Popoola O O, et al. Characterization of copper layers produced by cold gas-dynamic spraying[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2000, 9(1): 73-82.

[50]Zahiri S H, Fraser D, Gulizia S, et al. Effect of processing conditions on porosity formation in cold gas dynamic spraying of copper[J]. Journal of thermal spray technology, 2006, 15(3): 422-430.

[51]Seo D, Ogawa K, Sakaguchi K, et al. Parameter study influencing thermal conductivity of annealed pure copper coatings deposited by selective cold spray processes[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(8-9): 2316-2324.

[52]Li W Y, Li C J. Optimal design of a novel cold spray gun nozzle at a limited space[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2005, 14(3): 391-396.

[53]Li W, Cao C, Yin S. Solid-state cold spraying of Ti and its alloys: a literature review[J]. Progress in Materials Science, 2020, 110: 100633.

[54]Decker M K. Microstructure and properties of cold spray nickel[J]. Thermal Spray 2001, 2001: 433-439.

[55]Jahedi M Z, Zahiri S H, Gulizia S, et al. Direct manufacturing of titanium parts by cold spray[C]. Materials science forum. Trans Tech Publications Ltd, 2009, 618: 505-508.

[56]Zahiri S H, Fraser D, Jahedi M. Recrystallization of cold spray-fabricated CP titanium structures[J]. Journal of thermal spray technology, 2009, 18(1): 16-22.

[57]Papyrin A, Kosarev V, Klinkov S, et al. Cold spray technology[M]. Elsevier, 2006.

[58]Li W Y, Zhang C, Guo X, et al. Ti and Ti–6Al-4V Coatings by Cold Spraying and Microstructure Modification by Heat Treatment[J]. Advanced Engineering Materials, 2007, 9(5): 418-423.

[59]Vo P, Irissou E, Legoux J G, et al. Mechanical and microstructural characterization of cold-sprayed Ti-6Al-4V after heat treatment[J]. Journal of thermal spray technology, 2013, 22(6): 954-964.

（下转 29 页）

151-182.

[49]Angenete J, Stiller K M. Comparison of inward and outward grown Pt modified aluminide diffusion coatings on a Ni based single crystal superalloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 150(150): 107-118.

[50]Tolpygo V K, Murphy K S, Clarke D R, et al. Effect of Hf, Y and C in the underlying superalloy on the rumpling of diffusion aluminide coatings[J]. Acta Materialia, 2008, 56(3): 489-499.

[51]Pauletti E, Doliveira A S. Influence of Pt concentration on structure of aluminized coatings on a Ni base superalloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2017: 57-63.

[52]Wang Y Q, Sayre G. Factors affecting the microstructure of platinum-modified aluminide coatings during a vapor phase aluminizing process[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203(9): 1264-1272.

[53]Warnes B M, Punola D C. Clean diffusion coatings by chemical vapor deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 1997: 1-6.

[54]Panat R, Zhang S, Hsia A K J, et al. Bond coat surface rumpling in thermal barrier coatings[J]. Acta Materialia, 2003, 51(1): 239-249.

[55]Karlsson A M. On the Mechanical response in a thermal barrier system due to martensitic phase transformation in the bond coat[J]. Journal of Engineering Materials and Technology-transactions of The Asme, 2003, 125(4): 346-352.

[56]Maurel V, Esin V A, Sallot P, et al. Rumpling of nickel aluminide coatings: a reassessment of respective influence of thermal grown oxide and phase transformations[J]. Materials at High Temperatures, 2016: 318-324.

[57]Zhang Y, Stacy J P, Pint B A, et al. Interdiffusion behavior of Pt-diffused γ+ γ′ coatings on Ni-based superalloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 203(5-7): 417-421.

[58]Selezneff S, Boidot M, Hugot J, et al. Thermal cycling behavior of EBPVD TBC systems deposited on doped Pt-rich γ–γ′ bond coatings made by Spark Plasma Sintering (SPS)[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(7): 1558-1565.

[59]Stacy J P, Zhang Y, Pint B A, et al. Synthesis and oxidation performance of Al-enriched γ+ γ′ coatings on Ni-based superalloys via secondary aluminizing [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 202: 632-636.

[60]Izumi T, Mu N, Zhang L, et al. Effects of targeted γ-Ni+ γ′-Ni_3Al-based coating compositions on oxidation behavior[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(4-7): 628-631.

[61]Izumi T, Gleeson B. Oxidation behavior of Pt+ Hf-modified γ-Ni+ γ'-Ni_3Al alloys[C]. Materials science forum. Trans Tech Publications Ltd, 2006, 522: 221-228.

（上接 17 页）

[60]Birt A M, Champagne Jr V K, Sisson Jr R D, et al. Microstructural analysis of Ti–6Al–4V powder for cold gas dynamic spray applications[J]. Advanced Powder Technology, 2015, 26(5): 1335-1347.

[61]Calvo F A, De Salazar J M G, Urena A, et al. Diffusion bonding of Ti-6Al-4V alloy at low temperature: metallurgical aspects[J]. Journal of materials science, 1992, 27(2): 391-398.

[62]Wong W, Irissou E, Legoux J G, et al. Powder processing and coating heat treatment on cold sprayed Ti-6Al-4V alloy[C]. Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2012, 706: 258-263.

[63]Coddet P, Verdy C, Coddet C, et al. Mechanical properties of thick 304L stainless steel deposits processed by He cold spray[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 277: 74-80.

[64]Bandar A L, Vo P, Mongrain R, et al. Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of stainless steel 316L coatings produced by cold spray for biomedical applications[J]. Journal of thermal spray technology, 2014, 23(4): 641-652.