

文章编号: 1001-1455(2014)01-0006-05

爆炸压涂制备铜涂层的性能^{*}

杜长星¹, 赵 铮¹, 陶 钢¹, 王金相²

(1. 南京理工大学能源与动力工程学院, 江苏南京 210094;
2. 南京理工大学瞬态物理重点实验室, 江苏南京 210094)

摘要: 利用爆炸压涂技术在铜基板上制备了较大面积的铜涂层, 详细阐述了爆炸压涂技术的工艺。利用光学显微镜、扫描电镜观察了铜涂层的微观组织结构, 涂层的厚度为 280 μm, 用截线法在涂层的显微结构图上测得其孔隙率为约 2%, 利用显微硬度计测量了涂层的显微硬度 $H_{V0.05} = 114$, 还利用能谱分析测量了粉末和涂层中各元素的质量分数, 实验前后元素的组成成分基本没有发生变化。爆炸压涂制备的铜涂层具有较好的均匀性和致密性, 铜粉末在形成涂层的过程中不会发生氧化现象。

关键词: 爆炸力学; 孔隙率; 爆炸压涂; 铜涂层; 氧化

中图分类号: O389 **国标学科代码:** 1303599 **文献标志码:** A

涂层制备技术是表面工程领域的研究重点, 目前各种耐磨、耐高温、耐烧蚀、光敏、氧敏、绝缘涂层广泛应用于航空、航天、石油、化工、机械、电子、船舶、汽车、建筑等领域。现有涂层制备技术主要为热喷涂^[1-2]、冷喷涂^[3]、激光熔覆^[4]、化学沉积^[5]等, 这些方法均需专用设备且喷涂效率较低, 大面积涂层制备成本高昂, 限制了材料的进一步应用。爆炸压涂是一种全新的爆炸加工技术, 它是利用炸药爆轰产生的高压驱动金属板高速撞击粉末, 使粉末在得到压实的同时牢固地附着在金属板表面形成涂层的加工技术^[6-7]。

铜具有良好的导电和导热性能, 在电气和制冷工业中有着广泛的应用。另外, 铜具有很好的延展性, 是典型的韧性金属。本文中, 对铜涂层进行爆炸压涂研究, 介绍爆炸压涂技术的具体实施工艺, 利用爆炸压涂技术在铜基板上制备铜涂层, 测量涂层的孔隙率、硬度和氧化程度。

1 爆炸压涂技术

爆炸压涂与现有的爆炸加工技术如爆炸焊接^[8]、爆炸喷涂和爆炸压实^[9], 有着本质上的不同: 爆炸焊接是实现金属板之间的结合, 而爆炸压涂是实现粉末与板之间的结合; 爆炸喷涂需要喷枪等专用设备, 而爆炸压涂不需专用设备; 爆炸压实是将粉末制成块体材料, 而爆炸压涂是将粉末制成涂层。

爆炸压涂的实验装置非常简单, 如图 1 所示。粉末装在铁槽内, 放置在坚实的地面上, 利用支架将金属板支撑在粉末上方, 使金属板与粉末平行, 两者之间的间隙称为炸高。炸药平铺在金属板上表面, 雷管安装在炸药左端中心位置。起爆后爆轰波向右侧传播, 金属板在爆轰产物驱动下向下方飞行, 与粉末高速撞击后, 将粉末压实, 同时粉末涂覆在金属板下表面, 形成涂层。

爆炸压涂属于冷喷涂, 不需要对金属板和粉末进行预加热。这不仅简化了工艺, 而且避免了热喷涂技术预加热粉末造成的晶粒长大或氧化, 所以爆炸压涂不但可以制备常规的金属或非金属涂层, 还适合制备纳米、非晶和氧敏涂层。爆炸压涂利用炸药爆轰驱动金属板飞行, 撞击速度可达几千米每秒, 而其他冷喷涂技术利用高压气体驱动粉末飞行, 撞击速度不超过一千米每秒, 因此爆炸压涂在制备难结合的高硬度涂层时比现有冷喷涂技术更具优势。

* 收稿日期: 2012-07-11; 修回日期: 2012-11-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(10802038, 11272158); 中国博士后科学基金项目(2011M500929)

作者简介: 杜长星(1980—), 男, 博士研究生。

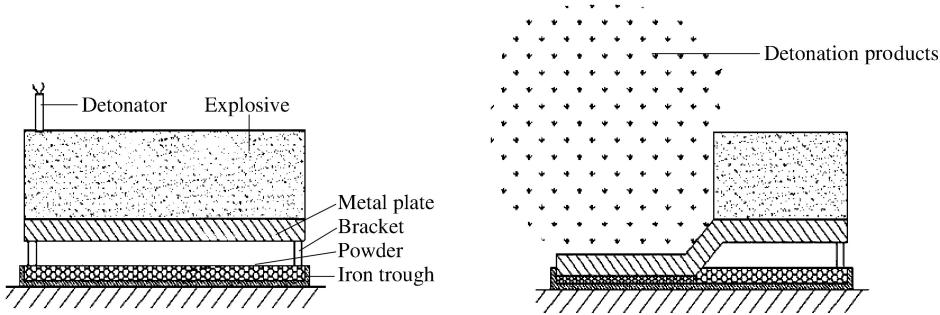


图 1 爆炸压涂装置示意图

Fig. 1 Arrangement of explosive compaction-coating

2 铜涂层爆炸压涂实验

采用膨化硝铵炸药,密度为 1.0 g/cm^3 ,爆速为 3200 m/s ,装药厚度为 25 mm 。铜板为工业T2紫铜板,尺寸为 $400\text{ mm}\times200\text{ mm}\times2\text{ mm}$ 。铜粉为雾化法制取的球状铜粉,粒度为 $100\sim150\text{ }\mu\text{m}$,厚度为 2 mm 。通过爆炸压涂实验^[10]得出碰撞速度为 900 m/s 时,铜涂层品量最优,因此设置炸高为 10 mm 。爆炸压涂前铜板表面进行了打磨处理,使其表面具有一定的粗糙度,有利于与铜粉的结合。铜粉的表面形貌如图2所示。粉末的表面形貌直接影响粉末的松装密度,影响粉末颗粒之间的结合及涂层的整体性能。从图2中可以看出,粉末颗粒球形度较好,粒度较均匀。

2.1 涂层样品的组织形貌

图3为光学显微镜下和扫描电镜下的涂层断面形貌。涂层有明显的层次结构,大概由6层颗粒组成,厚度均匀,为约 $280\text{ }\mu\text{m}$ 。铜粉与铜板结合紧密,无明显孔隙和裂纹。爆炸压涂时,炸药爆炸形成的

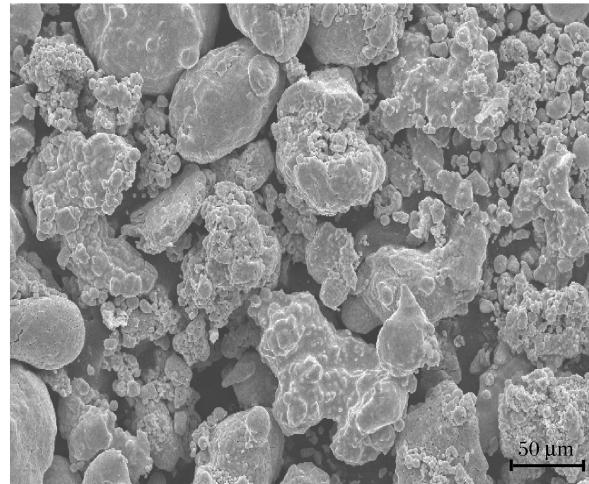
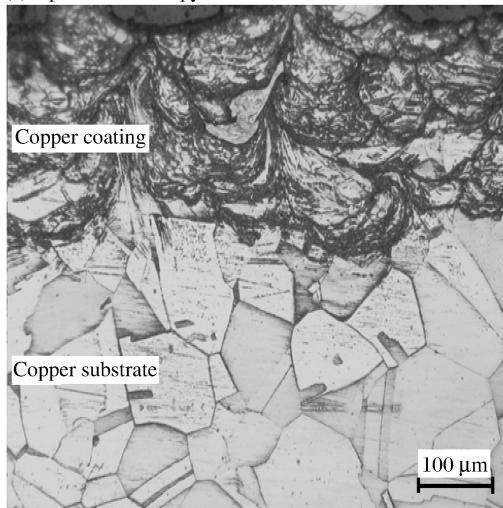


图 2 铜粉的表面形貌

Fig. 2 Morphology of copper powder

(a) Optical microscopy



(b) Scanning electron microscopy

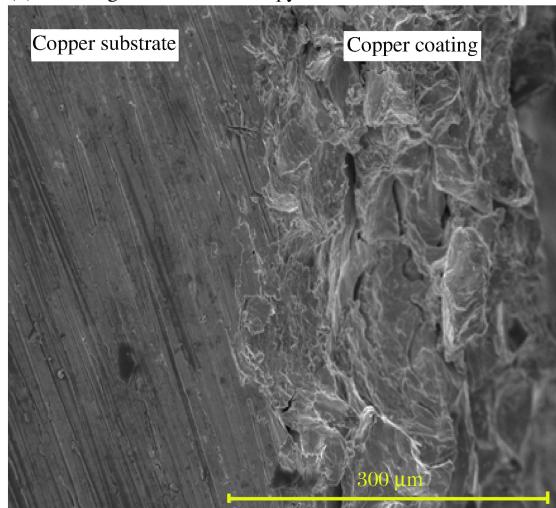


图 3 涂层断面显微结构

Fig. 3 Cross-sectional metallographs of coating

高压驱动铜板高速撞击铜粉，铜粉颗粒发生了严重的塑性变形，流动堆垛，形成了机械咬合。铜粉颗粒整体尺寸仍保持 $100\sim150\text{ }\mu\text{m}$ ，说明铜粉颗粒在爆炸压涂时既没有整体熔化，也没有长大。

2.2 涂层的孔隙率

图 4 为扫描电镜下的涂层表面形貌，可见涂层表面分布着少量的微小孔洞和裂纹，孔隙的数量直接反映涂层的密实程度。涂层的孔隙率高，则表示密实程度小。另外，涂层的孔隙率是衡量涂层表面质量和力学性能的重要参数之一，通常可以用定量截线法^[11]在显微结构图上得到。在图 3(b)上用截线法测得铜涂层的平均孔隙率为约 2%。常规冷喷涂方法在预热 $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下，制备的铜涂层孔隙率在 1%~15%^[12-13]。由此可见，爆炸压涂制备的铜涂层比冷喷涂制得的铜涂层更致密。这是因为，爆炸压涂时炸药驱动铜板的速度可以达到 900 m/s ，而冷喷涂时喷枪加速粉末颗粒的速度一般只有 600 m/s ^[14]。粉末与基板的碰撞速度越高，粉末颗粒的变形就越大，就能更好地填充粉末间的空隙，涂层的孔隙率也就越低。如果对爆炸压涂制备的铜涂层进行后续热处理，可以进一步消除孔隙，得到几乎无孔隙的优质涂层。

2.3 涂层的硬度

涂层的硬度也是衡量涂层质量和性能的重要参数。为了测量涂层断面的显微硬度，在距离涂层表面 $50\sim150\text{ }\mu\text{m}$ ，随机选取 4 点进行测量，取平均值作为显微硬度。采用两对面角为 136° 的正四棱角锥体的金刚石压头进行测试，通过测量压痕的对角线长度，计算显微维氏硬度。根据压痕尺寸，选取载荷为 50 g ，加载时间为 15 s ，观察的放大倍数为 500。对于冷轧铜板的硬度，也用相同的方法进行测试，两者的结果对比见表 1。表中， $h_{V0.05,coating}$ 和 $h_{V0.05,plate}$ 分别为涂层和铜板的显微硬度。

涂层的硬度与孔隙率密切相关，涂层的硬度越大，孔隙率越小。由表 1 可见，铜涂层的硬度已经接近冷轧铜板的硬度，说明制备的铜涂层非常致密，孔隙率很低。这也验证，截线法测得的孔隙率较准确。

2.4 涂层的氧化程度

表 2 显示了铜粉和涂层表面的能谱分析结果。铜粉中铜元素的质量分数为 96.11%，氧元素的质量分数为 3.53%，涂层中铜元素的质量分数为 95.03%，氧元素的质量分数为 4.48%。在制备涂层前后，氧元素增加了 0.95%，由于能谱分析是半定量的测试手段，对于质量分数小于 20% 的元素，其测量误差在 $\pm 3\%$ ，所以可以认为氧元素并未增加。涂层中氧元素质量分数发生变化，说明在爆炸压涂过程中铜粉没有发生氧化。其原因有：(1)碰撞前铜粉没有进行预加热，所以不会发生氧化；(2)碰撞时虽然冲击波和塑性变形会使铜粉升温，但是碰撞过程是瞬时的，铜粉来不及氧化就形成了涂层。爆炸压涂方法制备的涂层不会发生氧化现象，所以可以使这种技术制备氧敏感特性涂层^[15](如 TiO_2)。

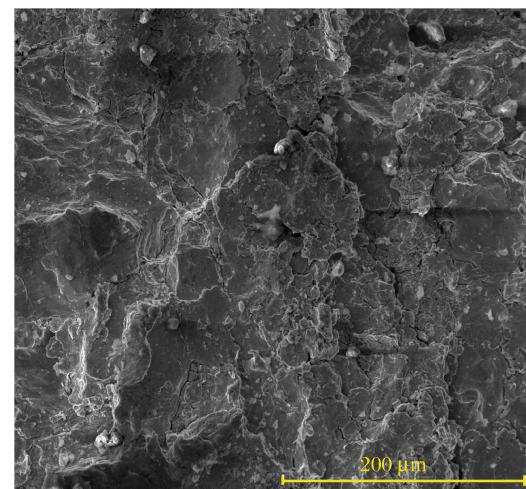


图 4 涂层表面形貌

Fig. 4 Morphology of coating

表 1 涂层和铜板的显微硬度

Table 1 Microhardness of coating and copper plate

No.	$h_{V0.05,coating}$	$h_{V0.05,plate}$
1	117	114
2	107	121
3	114	118
4	119	114
平均	114	117

$h_{V0.05,coating}$ 和 $h_{V0.05,plate}$ 分别为涂层和铜板的显微硬度。

表 2 铜粉末和涂层的元素组成

Table 2 Element composition of powder and coating

元素	$w_{power}/\%$	$w_{coating}/\%$
C	0.37	0.49
O	3.53	4.48
Cu	96.11	95.03

3 结 论

通过对爆炸压涂制备的铜涂层进行测试分析,得出如下结论:

(1) 铜涂层厚度均匀,孔隙率为约2%,显微硬度接近轧制铜板的硬度,表明爆炸压涂制备的铜涂层具有较好的致密性。

(2) 铜粉在形成涂层的过程中氧元素质量分数没有增加,表明爆炸压涂时铜粉没有发生氧化,说明爆炸压涂技术适用于制备氧敏感韧性金属涂层。

参考文献:

- [1] Kim J H, Yang H S, Baik K H, et al. Development and properties of nanostructured thermal spray coatings[J]. Current Applied Physics, 2006, 6(6): 1002-1006.
- [2] Matthews S, James B, Hyland M. The role of microstructure in the mechanism of high velocity erosion of Cr₃C₂-NiCr thermal spray coatings: As-sprayed coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(8): 1086-1093.
- [3] Klinkov S V, Kosarev V F, Sova A A, et al. Deposition of multicomponent coatings by cold spray[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(4): 5858-5862.
- [4] Yue T M, Huang K J, Man H C. Laser cladding of Al₂O₃ coating on aluminium alloy by thermite reactions[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 194(2/3): 232-237.
- [5] Izumi H, Machida K, Iguchi M, et al. Zinc coatings on Sm₂Fe₁₇N_x powder by photoinduced chemical vapour deposition method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 261(1/2): 304-307.
- [6] 赵铮,陶钢. 双金属复合板的新制备工艺: 爆炸压涂[J]. 材料开发与应用, 2008, 23(5): 48-51.
Zhao Zheng, Tao Gang. Spray technology for preparation of double metal clad plate: Explosive compaction[J]. Development and Application of Materials, 2008, 23(5): 48-51.
- [7] 赵铮,杜长星,陶钢,等. 板-粉双层复合材料的爆炸压涂制备技术[J]. 材料导报, 2009, 23(7): 95-97.
Zhao Zheng, Du Chang-xing, Tao Gang, et al. Explosive compact-coating preparation technology of plate-powder double layer composites[J]. Materials Review, 2009, 23(7): 95-97.
- [8] 李晓杰,莫非,闫鸿浩,等. 爆炸焊接斜碰撞过程的数值模拟[J]. 高压物理学报, 2011, 25(2): 173-176.
Li Xiao-jie, Mo Fei, Yan Hong-hao, et al. Numerical simulation of the oblique collision in explosive welding[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2011, 25(2): 173-176.
- [9] 张越举,李晓杰,赵铮,等. 纳米γ-Al₂O₃陶瓷粉末的预热爆炸压实实验研究[J]. 爆炸与冲击, 2008, 28(3): 220-223.
Zhang Yue-ju, Li Xiao-jie, Zhao Zheng, et al. On the preheated explosive consolidation of nanometer γ-Al₂O₃ ceramic powders[J]. Explosion and Shock Waves, 2008, 28(3): 220-223.
- [10] Du C X, Zhao Z, Tao G. Explosive compaction-coating manufacture large area coat[J]. Advanced Materials Research, 2011, 189: 1014-1017.
- [11] Diaz P, Edirisinghe M J, Ralph B. Microstructural changes and phase transformations in a plasma-sprayed zirconia-α-yttria-titania thermal barrier coating[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 82(3): 284-290.
- [12] 陈辉,郑涛,代双贺. 钢基冷喷铜涂层与轧制覆铜板性能对比[J]. 沈阳建筑大学学报: 自然科学版, 2010, 26(1): 180-183.
Chen Hui, Zheng Tao, Dai Shuang-he. Properties comparison between steel-based cold-sprayed copper coating and copper clad laminate[J]. Journal of Shenyang Jianzhu University: Natural Science, 2010, 26(1): 180-183.
- [13] 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.
- [14] 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验与模拟[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(6): 158-163.
Guo Hui-hua, Zhou Xiang-lin, Wu Xiang-kun, et al. Preparation and simulation of cold sprayed copper coating on metal substrate[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 30(6): 158-163.

- [15] Sharma R K, Bhatnagar M C, Sharma G L. Mechanism of highly sensitive and fast response Cr doped TiO₂ oxygen gas sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1997, 45(3):209-215.

Microstructure and properties of copper coating prepared by explosive compaction-coating*

Du Chang-xing¹, Zhao Zheng¹, Tao Gang¹, Wang Jing-xiang²

(1. School of Energy and Power Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China;

2. State Key Laboratory of Transient Physics, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China)

Abstract: The explosive compaction-coating technology was introduced in detail and was used to prepare the large-area copper coating. And the surface morphology, element content and thickness of the prepared copper coating were investigated by means of optical microscope, scanning electron microscopy and energy dispersion spectrum. The porosity of the copper coating was measured by the quantitative line method in its SEM photograph. The hardness of the copper coating was observed by a microhardness tester. The thickness of the copper coating was 280 μm, the porosity was about 2%, the average microhardness was about 114HV0.05, and the element content remained roughly constant before and after the experiment. The results show that the prepared copper coating has excellent uniformity and compactness and no oxidation of the copper powder can occur during the process of the copper coating formation.

Key words: mechanics of explosion; porosity; explosive compaction-coating; copper coating; oxidation

* Received 11 July 2012; Revised 13 November 2012

Supported by the National Natural Science Foundation of China (10802038, 11272158)

Corresponding author: Zhao Zheng, zhaozheng@126.com

(责任编辑 丁 峰)

本刊关于稿件、版权等的声明

在投稿、稿件处理、发表等过程中,作者需注意如下问题:

1. 稿件是作者独立取得的原创性研究成果,无抄袭,无一稿多投,未在国内外公开发表过。
2. 稿件无政治错误,不涉及保密和拟申请专利的内容,已经过作者单位保密审查。
3. 作者署名和排序无异议,单位署名和排序无争议,且无知识产权纠纷。在稿件处理过程中,如有作者或单位署名变更,需有全体作者亲笔签名和全部单位盖章同意的书面声明。
4. 稿件由编辑部组织审稿。自收稿之日起,编辑部将在 4 个月内反馈处理结果。若超过 4 个月未答复的,作者有权另行处理稿件,但需事先通知编辑部。
5. 对录用的稿件,在尊重稿件内容的基础上,编辑部有权作必要的修改和删减,按规定进行标准化和规范化。
6. 稿件录用后,稿件的所有版权归编辑部。
7. 稿件发表后,编辑部赠送样刊,并一次性付给作者稿酬及版权转让费。