冷喷涂和低压等离子喷涂 Ni-Ti 涂层: 组织和性能

刘 顺¹,罗 杰¹,陈 衡¹,魏绍明¹,黄春杰²

(1. 中广核检测技术有限公司, 江苏 苏州 215004)(2. 勃艮第佛朗士孔泰大学, 法国 贝尔福 900101)

摘 要:采用原子比 1:1 的 Ni 和 Ti 为原料,通过冷喷涂(CS)和低压等离子喷涂(LPPS)制备了 Ni-Ti 复合涂层,研 究喷涂工艺对涂层的组织(孔隙率、相组成和显微组织)和性能(硬度、耐磨性和耐蚀性)的影响。结果表明:2种涂 层均未发生明显的氧化,但表现出不同的组织结构。高速碰撞后的颗粒发生严重塑性变形使 CS 涂层具有低的孔隙率, 且 XRD 未检测到其它的生成相;层片状结构的 LPPS 涂层内部形成了 Ni-Ti 金属间化合物相,其表现出高的显微硬度 和低的磨损率。此外,LPPS 涂层呈现高的腐蚀电位和低的腐蚀电流密度,表明其具有高的耐蚀性。 关键词:冷喷涂;低压等离子喷涂;Ni-Ti 涂层组织;摩擦磨损行为;电化学腐蚀行为

中图法分类号: TG174.44 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2019)11-3621-07

Ni-Ti 合金具有高温结构材料的突出优点(例如,高 熔点、高蠕变强度、低密度、高抗氧化性、耐气蚀性和 抗腐蚀性),已被广泛应用于核电、航空航天、交通运 输和生物工程等各种领域^[1-3]。然而,Ni-Ti 合金由于其 较高的价格和不良的加工性能等因素限制了其在许多 结构材料中的应用。采用喷涂技术将 Ni-Ti 涂层与结构 材料相结合,可大幅度提高其在易腐蚀和易气蚀环境中 的使用性能。近年来,采用热喷涂技术在基体材料表面 制备 Ni-Ti 合金涂层,逐渐引起了研究者的兴趣,例如 Hitoshi^[2]和张等人^[3]采用大气等离子喷涂(atmospheric plasma spray, APS) 和超音速火焰喷涂(high-velocity oxygen fuel, HVOF) 制备了 Ni-Ti 涂层,发现涂层的显 微结构中存在大量的氧化和裂纹等缺陷,这些不利的因 素易使涂层在服役中发生脆性断裂和脱落,影响涂层的 使用性能。为了提高所制备 Ni-Ti 涂层的性能,采用可 替代的其它涂层工艺,不仅可避免喷涂过程中的氧化行 为,还能提高涂层本身质量从而节约成本。

作为热喷涂技术的一种重要的延伸,冷喷涂(cold spray, CS)技术,近 20 年来得到了广泛的研究。在 CS 过程中,喷涂粒子被加速到较高的速度(300~1000 m/s),在固态下碰撞基体(或已沉积涂层),发生剧烈 的塑性变形,沉积形成涂层^[1]。由于粉末仅低温预热, 金属材料沉积过程中的氧化可以忽略,因而传统热喷 涂中常见的问题,例如高温氧化、蒸发、分解等可得 到减小或消除;另一方面,高速的粒子,使得涂层更 为致密,且涂层内部为残余压应力,利于制备厚涂层。 在制备金属-金属复合涂层等方面有巨大优势。例如, Tria等人^[4]采用球磨工艺制备了 Ni-Ti 复合涂层,显微 组织呈现扁平颗粒交替多层的结构,具有一定的孔隙 率涂层内部未发现氧化,这是由于合金化粉末加工硬 化后具有更高的强度;周勇等人^[5]也通过冷喷涂机械 合金化 Ni-Ti 粉末制备了 Ni-Ti 涂层,并研究了后热处 理对涂层的元素扩散和金属间化合物形成的影响。

低压等离子喷涂(low-pressure plasma spray, LPPS),是一种在高纯气氛下获得高纯度涂层的喷涂 技术^[6,7]。在高纯度的条件下通过调节保护气氛的压 力,可以控制气氛与入射粒子的相互作用,粉末粒子 以一定的熔融状态高速碰撞基体并迅速铺展于基体表 面,最终获得低杂质和孔隙率、高结合强度的涂层。 例如,Martin等人^[6]采用了LPPS在42CrMo4钢基体 表面制备了不同厚度的Ni-Ti合金涂层,适当增加涂 层的厚度和喷涂的功率可明显的改善涂层抗空蚀性 能。Stella等人^[7]制备了简单机械混合和球磨合金化的 Ni-Ti粉末,利用LPPS技术在不锈钢表面沉积了厚度 1000 μm的Ni-Ti涂层,结果表明,采用合金化粉末沉 积的涂层性能优于简单机械混合的粉末所制备的涂 层,此外,还发现涂层的性能受其孔隙率、第二相含 量等因素影响。

收稿日期: 2018-11-10

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFB1106100)

作者简介: 刘 顺, 男, 1986年生, 硕士, 高级工程师, 中广核检测技术有限公司, 江苏 苏州 215004, E-mail: liushun@cgnpc.com.cn

氧化率的 Ni-Ti 复合涂层,进而对比研究 2 种喷涂工 艺对涂层的组织(孔隙率、相组成和显微组织)和性能(硬度、耐磨性能和耐腐蚀性能)的影响规律。

1 实 验

本试验采用球形的纯 Ni 粉末和形状不规则的纯 Ti 粉作为原始复合粉末,其形貌分别如图 1a 和 1b 所示。 采用激光粒度分析仪 Mastersizer 2000 测试了 2 种粉末的 粒径分布,如图 1c 所示 Ni 粉末粒度范围为 23.2~56.1 µm,平均粒径为 36.9 µm; Ti 粉末粒度范围为 18.4~61.2 µm,平均粒径为 34.9 µm。将等原子比为 1:1 的 Ni 粉和 Ti 粉在 Turbula 三维混合器中进行简单的机械混合,在 Ar 保护气氛下混合 2 h 获得涂层所需的原始粉末。此外, 其他研究者,例如 Tao^[8]、Novoselova^[9]和 Wang^[10]等人 也采用机械混合法制备复合粉末。

CS 试验采用 Kinetic-3000 冷喷涂系统。高压压缩 空气分别用做加速气体和送粉气体。根据研究者的先 前经验,试验参数选择如下:喷枪入口空气压力为 3.0 MPa,温度为 500 ℃,喷涂距离为 30 mm,喷枪横向 移动速为 100 mm/s。选取纯 Al 板作为基体,喷涂前 用白刚玉砂粒进行表面清理与粗化。

LPPS 试验在 6 kPa 低压条件下进行,采用 Metco A-2000 VPS 设备和 Sulzer Metco F4-VB 等离子喷枪。 具体参数如下:工作气体为 Ar 和 H₂,其流量分别为 50 和 8 L/min;电弧工作电流为 720 A,送粉量为 1.5 g/min,低压条件下的喷枪功率为 43 kW。喷枪出口到 基板表面距离为 250 mm,选取不锈钢板作为基体。

采用光镜 (optical microscope, OM) 和扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM)对所制备的复合 涂层的截面微观组织结构进行观察,并通过能谱分析 (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 对涂层 中的元素分布进行表征。采用 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 对涂层的相组成进行表征。采用 Scion Image 软件对 10 张光镜显微组织照片进行涂层 孔隙率的分析。采用维氏显微硬度仪测定涂层的显微 硬度,载荷 300 g、保载 15 s,测试 10 次取平均值, 并采用 OM 观察硬度压痕的表面形貌。

采用球-盘式方法测试涂层的摩擦磨损行为,试验 在室温、无润滑条件下进行。摩擦副为直径 6 mm 的 WC-Co 球。试验参数选择如下:摩擦半径 3 mm,移 动速度 3 m/s,载荷 2 N,循环周次 5000;采用表面形 貌仪对磨痕表面形貌进行表征,并采用 SEM 观察涂层 表面的磨痕形貌,探讨复合涂层的摩擦磨损机制。

在涂层不同区域截取 3 个 10 mm×10 mm 的试样 并研磨至 1 mm 厚作为工作电极,配置 3.5%(质量分数) 的 NaCl 腐蚀溶液。本试验涉及的电化学测试采用标 准的三电极系统,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电 极(reference electrode, RE);铂 Pt 片作为辅助电极 (counter electrode, CE)。利用电化学测量系统测试开 路电位(open circuit potential, OCP)、动电位极化曲线 (potentiodynamic polarization)和电化学阻抗谱 (electrochemical impedance tests, EIS)。OCP 测试的 是试样在腐蚀介质中浸泡 1.5 h 后的自然腐蚀电位,测 试时间为 1 h,测试温度为室温 25 °C;动电位极化曲 线主要针对塔菲尔(Tafel),选取-0.25 V OCP~+0.25 V OCP 的电位范围和 0.167 mV/s 的电位扫描速度进行测 试;OCP 下的 EIS 测试选取交流正弦激励信号幅值为 5 mV,测试的频率范围为 0.01~100 kHz。

2 结果与讨论

2.1 涂层组织

2.1.1 孔隙率

图 2a、2b 所示的分别是采用 CS 和 LPPS 制备的 Ni-Ti 复合涂层抛光后的横截面 OM 显微组织。从图中 可以看出 LPPS 涂层的表面较 CS 涂层的表面均匀且平 整。图 2c 表明, CS 涂层比 LPPS 涂层具有较低的



图 1 粉末颗粒形貌及粒度分布 Fig.1 SEM images of pure Ni (a) and pure Ti powders (b); particle size distributions (c)

孔隙率,由于 CS 过程中部分 Ni 粒子或 Ti 粒子不充分 的塑性变形所致。LPPS 过程中由于液滴卷曲和内部气 孔来不及析出,从而导致涂层中保留了大量的微小孔 隙^[6]。此外,Ni/Ti 粒子在沉积过程中生成金属间化合 物属放热反应,也会导致 Ni-Ti 涂层内部局部因过热 而熔化,致使微小的气孔扩张合并并发展成新的孔隙。 2.1.2 相组成

为了测定 2 种 Ni-Ti 复合涂层的相组成,对其进行了 XRD 表征,如图 3 所示。结果表明,CS 涂层中只有单质 Ni 和单质 Ti 的衍射峰,未发现其它金属间化合物相的衍射峰,这表明在冷喷涂涂层的沉积过程中 2 种粉末颗粒之间没有发生原子扩散行为。此外, XRD 表征了 LPPS 涂层除了单质 Ni 和单质 Ti 2 种主强峰以外,还出现了少量 Ni₃Ti 和 Ti₂Ni 的衍射峰,这说明了在 LPPS 颗粒沉积过程中 Ni 与 Ti 发生了部分的合金化^[6,11]。XRD 结果表明,喷涂工艺的选择对粉末颗粒的沉积行为和涂层的相组成具有重要的影响。

2.1.3 微观结构

图 4a 为典型的 CS 金属-金属复合涂层的显微结构, 图 4b 为采用 Ni/Ti 等原子比 1:1 粉末所制备的涂层截面 组织结构。EDS分析表明,CS涂层呈明显的两相分布, 其中白色区为单质 Ni,如图 4c所示,灰色区为单质 Ti 如图 4d所示,两相界面处未见明显的熔化等现象,这表 明 CS涂层基本保留了原始混合粉末的相结构。此外, Ni 颗粒或 Ti 颗粒在涂层沉积中高速产生的塑性变形, 使得粒子间通过机械咬合和冷焊作用紧密结合^[10,11]。

与 CS 高速气体带动固态粒子相比,LPPS 本质 的区别在于使用等离子射流使粒子达到熔融或半熔 融状态,由此导致不同的涂层沉积成形机理。如图 5a 所示,在 LPPS 过程中熔融或半熔融的 Ni 或 Ti 粒 子高速喷射至经预处理的基体表面,发生铺展扁平化 和粒子间的元素扩散,随后高速凝固收缩成扁平粒 子,随着扁平粒子的逐层堆积而形成涂层。图 5b 所 示的是高倍的 SEM 显微组织。从图中可以观察到仍 保留 Ni 单质相或 Ti 单质相的区域。由于高温作用, 在粒子间的界面处发现富 Ni 或富 Ti 的金属间化合物 的生成^[7,12]。在近等原子比的 Ni-Ti 扩散体系中,优 先在 Ni/Ti 颗粒的界面处形成 Ni₃Ti 和 Ti₂Ni。基于反 应自由能的角度分析,这是由于在反应生成的相中, Ni₃Ti 和 Ti₂Ni 具有较低的反应生成能。



图 2 2 种 Ni-Ti 复合涂层的 OM 显微组织及孔隙率 Fig.2 Cross-sectional OM images the two coatings by CS (a) and LPPS (b); their porosities (c)



Fig.3 XRD patterns of the two coatings

2.2 涂层性能

2.2.1 显微硬度

显微硬度能反映涂层的弹性和塑性等特性指标,可直观的反映涂层力学性能随显微组织的变化。图 6 是 CS 和 LPPS Ni-Ti 复合涂层的显微硬度。从图中可以看出,CS 涂层的显微硬度(HV_{0.3})值为(2192±136) MPa,而 LPPS 涂层的显微硬度(HV_{0.3})值远高于 CS 涂层,约为(5763±203) MPa,增加近 3 倍。

对 CS 涂层进行显微硬度测试时,涂层内部 Ni 粒 子和 Ti 粒子间的界面处弱的结合力在压头压入过程中 起到了缓冲作用,从而降低了涂层抵抗压头压入的能 力,使得涂层的显微硬度下降,如图 7a 箭头所示。然



图 4 冷喷涂 Ni-Ti 复合涂层的 SEM 照片及 EDS 元素面分布

Fig.4 SEM images (a, b) and corresponding to Fig.4b EDS element mappings (c, d) of the CSed coating



图 5 低压等离子喷涂 Ni-Ti 复合涂层的 SEM 照片及 EDS 元素面分布 Fig.5 SEM images (a, b) and corresponding to Fig.5b EDS element mappings (c, d) of the LPPSed coating

而,LPPS 涂层中由于具有高硬度和高强度的 NiTi 金属 间化合物的生成,可有效的抵抗的压头压入,使涂层具 有较高的硬度值,如图 7b 箭头所示。因此,涂层显微 硬度的高低与涂层的显微组织结构有很大的关系。 2.2.2 电化学腐蚀行为 抗腐蚀性是 Ni-Ti 涂层的重要性能指标之一,为 了揭示涂层的腐蚀机理,本研究采用了电化学腐蚀试 验研究了涂层在 5% NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为。 图 8 给出 2 种 Ni-Ti 复合涂层在腐蚀溶液中的 Tafel 腐 蚀极化曲线,对曲线采用外推法得到腐蚀电位和腐蚀





电流密度等参数,如表1所示,这些参数是对涂层进 行腐蚀性能评价的基本依据。

相比 CS 涂层的腐蚀电位 (-762.22 mV), LPPS 具有更高的电位 (-162.92 mV), 热力学上表明了其具 有较小的腐蚀倾向^[13]。腐蚀电流密度 *i*_{corr} 常用来评估 腐蚀反应中的动力学问题,其与涂层在溶液中的腐蚀 速率成正比。LPPS 涂层的腐蚀电流密度 (0.151 μA/cm²)明显低于 CS 涂层 (21.21 μA/cm²)的值,表 明 LPPS 涂层在此腐蚀溶液中的抗腐蚀性能优于 CS 涂 层。因此,低的腐蚀电位和高的腐蚀电流密度值均表 明 CS 涂层在此腐蚀溶液具有较差的耐蚀性。

由于 CS 涂层内部存在着大量的颗粒间的弱结合, 如图 7a 的压痕形貌所示,因此腐蚀介质可以有效的向 涂层内部渗透,产生微裂纹,并在 Ni 相附近形成易腐 蚀活跃区。然而,在 LPPS 涂层内部冶金结合的作用 下,介质向涂层内部渗透的速率较低,能有效的阻碍 微裂纹的扩展。

试验还采用了 EIS 测试进一步研究 2 种涂层在溶液 中的腐蚀机理,如图 9 所示。在整个频率范围内,LPPS 涂层的阻抗显著高于 CS 涂层。从在 Nyquist 曲线中,可 以观察到 LPPS 涂层的容抗弧远远大于 CS 涂层的容抗 弧^[13,14]。因此,通过 Nyquist 曲线可以判定 LPPS 涂层具 有更优异的抗腐蚀性能。CS 涂层中粒子间的界面处存在 微小的孔隙等缺陷,以及涂层内部颗粒高的塑性变形和 残余应力,均会导致其较差的耐蚀性。然而,LPPS 涂 层内部的颗粒间发生了元素扩散且涂层内部不存在贯 穿的孔隙,可以有效阻碍腐蚀介质进入到涂层内部。 2.2.3 摩擦磨损性能

涂层在长期服役过程中,不仅要考虑其腐蚀性能, 通常还要考虑其摩擦磨损性能^[15]。图 10 为 CS 涂层和





Fig.7 SEM images of the two Ni-Ti composite coatings: (a) CS and (b) LPPS





Fig.8 Potentiodynamic polarization curves of the two coatings

表1 由 Tafel 曲线得到的电化学腐蚀数据

 Table 1
 Electrochemical parameters obtained from Tafel

polarization	curves	

Coating	$E_{\rm corr}(\rm vs~SCE)/mV$	$i_{\rm corr}/\mu {\rm A}{\cdot}{\rm cm}^{-2}$
CS	-762.22	21.21
LPPS	-162.92	0.151





LPPS 涂层的磨损率大小的柱状图。涂层的磨损率 w 定义为每单位体积的磨损量与载荷和滑动距离的比值,计算公式如下:

 $w = 2\pi r S/pl \tag{1}$

式中, r (mm)是磨损半径, S (mm²)是磨痕横截面面积, p (N)是加载载荷, l (m)是摩擦距离。

由图可知, LPPS 涂层具有较低的磨损率 (1.21±0.45)×10⁻⁴ mm³/(m·N),相比CS涂层(2.96±0.43)× 10⁻³ mm³/(m·N),其磨损率降低了1个数量级,表明 LPPS涂层具有较高的耐磨性。

为了解释 2 种工艺下所制备涂层的磨损率差异的

原因,对其磨痕的表面形貌进行了 SEM 表征,如图 11 所示。对比图 11a 和 11c 可知, CS 涂层的磨痕宽度 远远大于 LPPS 涂层,即 LPPS 涂层比 CS 涂层表现出 了更高的耐磨性。

由图 11b 可知, CS 涂层的磨痕形貌整体表现出粘着磨损的特点。在此载荷条件下, CS 涂层经历严重的摩擦损伤, 在涂层的表面形成了较深的犁沟, 被剥离的粗大的磨屑均匀的分布在涂层的表面。图 11d 是 LPPS 涂层表面的摩擦磨损形貌,在涂层表面未熔化的局部区域也表现出类似的粘着磨损的现象。此外, 由于 Ni-Ti 金属间化合物导致涂层较高的硬度, 因此这些区域还表现出了磨料磨损的特征。在 Ni-Ti 金属间化





Fig.10 Wear rates of the two Ni-Ti composite coatings



图 11 2 种 Ni-Ti 复合涂层的表面摩擦形貌 Fig.11 Wear morphologies of the two Ni-Ti composite coatings: (a, b) CS and (c, d) LPPS

合物增强 Ni-Ti 基复合涂层的摩擦磨损过程中,被磨损 的细小的 Ni-Ti 金属间化合物颗粒可充当润滑相的作用, 减少材料的磨损,改变了涂层单一的摩擦磨损机制模 式^[16]。因此,LPPS 涂层主要的摩擦磨损机制是硬质相 的磨料磨损作用。分析认为,2 种涂层摩擦磨损机理的 不同反映了各自涂层的磨损率上的差异。

3 结 论

1) LPPS 涂层具有层状结构和较高的孔隙率,且 涂层内部有富 Ni 和富 Ti 的金属间化合生成。CS 涂层 由塑性变形的 Ni 或 Ti 粒子机械咬合,粒子间界面处 未见明显的熔化现象。

2) LPPS 涂 层 具 有 较 高 的 显 微 硬 度 ($HV_{0.3}$) (5763±203)、(2192±136) MPa 和 较 低 的 磨 损 率 (1.21±0.45)×10⁻⁴、(2.96±0.43)×10⁻³ mm³/(m·N)。此外, LPPS 涂层具有更高的电位(-162.92、-762.22 mV)和更低的腐 蚀电流密度(0.151、21.21 μ A/cm²),表明其具有高的抗 腐蚀性。

参考文献 References

- Huang Chunjie, Yan Xingchen, Li Wenya et al. Applied Surface Science[J], 2018, 451: 56
- [2] Hitoshi H, Takashi I, Shigeharu K et al. Surface and Coatings Technology[J], 2001, 139(1): 93
- [3] Zhang Mengting(张梦婷), Liu Min(刘 敏), Liu Libin(刘立 斌) et al. Transactions of Materials and Heat Treatment(材 料热处理学报)[J], 2012, 33(S2): 134

- [4] Tria S, Elkedim O, Li W Y et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2009, 483(1-2): 334
- [5] Zhou Yong(周 勇), Yang Guanjun(杨冠军), Wang Hongtao (王洪铎) et al. Transactions of the China Welding Institution (焊接学报)[J], 2018, 31(8): 45
- [6] Martin B, Nadine R, Georg M et al. Wear[J], 2015, 328-329: 369
- [7] Stella J, Schüllerm E, Heßing C et al. Wear[J], 2006, 260(9-10): 1020
- [8] Tao Y S, Xiong T Y, Sun C et al. Applied Surface Science[J], 2009, 256(1): 261
- [9] Novoselova T, Seteven C, Morgan R et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2007, 436(1-2): 69
- [10] Wang Hongtao, Li Changjiu, Yang Guanjun et al. Applied Surface Science[J], 2008, 255: 2538
- [11] Lee Hayong, Jung Sehun, Lee Sooyong et al. Materials Science and Engineering A[J], 2006, 433(1-2): 139
- [12] Yang Y Q, Man H C. Surface and Coatings Technology[J], 1987, 34(16-17): 79
- [13] Verdian M M, Raeissi K, Salehi M. Corrosion Science[J], 2010, 52(3): 1052
- [14] Li Na, Li Wenya, Yang Xiawei et al. Materials Corrosion[J], 2017, 68(9): 970
- [15] Rahbar-kelishami A, Abdollah-zadeh A, Hadavi M M et al. Applied Surface Science[J], 2014, 316: 501
- [16] Huang Chunjie, Li Wenya, Zhang Zhihan et al. Surface and Coatings Technology[J], 2016, 296: 69

Microstructures and Key Properties of Cold Sprayed and Low-pressure Plasma Sprayed Ni-Ti Coatings

Liu Shun¹, Luo Jie¹, Chen Heng¹, Wei Shaoming¹, Huang Chunjie² (1. CGN Inspection Technology Co., Ltd, Suzhou 215004, China) (2. Université Bourgogne Franche-Comté, Belfort 900101, France)

Abstract: Ni-Ti composite coatings were prepared by cold spray (CS) and low-pressure plasma spray (LPPS) using a mechanically mixed powder of Ni/Ti at the atomic ratio of 1:1. Upon utilization CS and LPPS techniques, spray processes played a significant role in the microstructures, phase compositions, mechanical property, and wear and corrosion performances of the two coatings. The results show that no oxidation is characterized in these two coatings. Nevertheless, two very different coating structures are found. CS coating shows a much lower porosity and a mechanical bonding of plastically deformed particles, and XRD denotes no NiTi intermetallic is formed during CS deposition. However, high temperature can lead to the significant differences in the LPPS coating, which exhibits a lamellar structure with the formation of Ni-rich and Ti-rich intermetallics around the interface. The LPPS coating presents the excellent performances due to the element diffusion during LPPS process, such as a higher hardness value, which is nearly three times higher than that of CS coating, and a lower wear rate. In addition, the coating also exhibits a much higher corrosion potential and a much lower corrosion current, indicating its better corrosion resistance.

Key words: cold spray; low-pressure plasma spray; Ni-Ti coating microstructure; tribological behavior; electrochemical behavior

Corresponding author: Luo Jie, Master, CGN Inspection Technology Co., Ltd, Suzhou 215004, P. R. China, E-mail: luo.jie@ cgnpc.com.cn