

# 超音速电弧喷涂 NiTi 混合涂层及其组织结构表征研究

王楠, 周勇

(西安石油大学 材料科学与工程学院, 西安 710065)

**摘要:** 目的 为改善 NiTi 涂层在工程应用中的不足, 研究一种性能更优越的表面喷涂材料。方法 先对 0Cr13Ni5Mo 不锈钢基体表面进行预处理, 包括用丙酮清洗 (除油、除锈) 及喷砂处理 (棕刚玉颗粒), 选择超音速火焰喷涂技术在基体表面分别制备 NiTi/Ni、NiTi 和 NiTi/NiAl 三种混合涂层, 并分别采用扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 对三种混合涂层的显微组织结构和形貌及相组成进行表征, 同时在显微硬度计上进行硬度试验, 测量三种涂层的厚度和硬度, 并观察涂层与基体的结合界面形貌, 进而对上述三种涂层的组织结构表征进行对比研究。结果 NiTi/Ni、NiTi、NiTi/NiAl 涂层的硬度平均值分别为 574.3、683.3、735, NiTi/Ni、NiTi、NiTi/NiAl 涂层试样的平均厚度分别为 279.3、270.5、229.4  $\mu\text{m}$ 。NiTi/Ni 混合涂层的主要组织为  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  和 Ni, NiTi 涂层的主要成分为 NiTi ( $\text{B}_2$ ) 相、NiO、TiO 以及少量的  $\text{NiO}_2$ , NiTi/NiAl 涂层主要含有 NiTi、NiAl 及少量的单质 Ni 和  $\text{NiO}_2$ 。结论 NiTi/NiAl 混合涂层的硬度最高, 与基体的结合界面最致密, 具有极强的抗氧化性, 组织较均匀, 因此总的来说, NiTi/NiAl 混合涂层的性能稳定, 工程应用中有望成为更加理想的涂层材料。

**关键词:** 关键词内容

中图分类号: TG174.442 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)09-0076-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.09.012

## Supersonic Arc Spraying Coating NiTi Composite Structure and Tissue Characterization

WANG Nan, ZHOU Yong

(School of Material Science and Engineering, Xi'an Shiyu University, Xi'an 710065, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To improve deficiencies of NiTi coating in engineering applications and find a superior performance surface coating material. **Methods** The 0Cr13Ni5Mo stainless steel substrate surface was preprocessed by washing with acetone (degreasing and derusting) and sandblasting (corundum particles). NiTi/Ni, NiTi and NiTi/NiAl mixed coatings were prepared on the substrate surface by HVOF technology. Microscopic structure, morphology and phase composition of the three coatings

收稿日期: 2016-01-17; 修订日期: 2016-05-31

Received: 2016-01-17; Revised: 2016-05-31

基金项目: 陕西省重点学科专项资金资助项目 (ys37020203); 西安石油大学优秀硕士学位论文培育项目资助 (2015yp140512)

Fund: Supported by Shaanxi Province Key Disciplines of Special Funded Projects (ys37020203); Xi'an Shiyu University Papers Foster Project Funding (2015yp140512)

作者简介: 王楠 (1991—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为石油工程材料表面工程技术。

Biography: WANG Nan (1991—), Female, Master, Research focus: petroleum engineering materials surface engineering technology.

通讯作者: 周勇 (1963—), 男, 博士, 教授, 主要从事石油工程材料表面工程技术研究。

Corresponding author: ZHOU Yong (1963—), Male, Doctors, Professors, Research focus: petroleum engineering materials surface engineering technology.

were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Meanwhile hardness test was conducted on hardness tester to measure thickness and hardness of the three coatings. The topography of bonding interface between substrate and coating was observed. Characterization of the organizational structures of three coatings were compared and studied. **Results** The average hardness of NiTi/Ni, NiTi and NiTi/NiAl were 574.3, 683.3 and 735 respectively; average thickness of NiTi/Ni, NiTi and NiTi/NiAl coating specimens were 279.3  $\mu\text{m}$ , 270.5  $\mu\text{m}$  and 229.4  $\mu\text{m}$  respectively. The main organization of NiTi/Ni coating was  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  and Ni. The main organization of NiTi coating was  $\text{NiTi}(\text{B}_2)$  phase, NiO, TiO and a small amount of  $\text{NiO}_2$ . The main organization of NiTi/NiAl coating was NiTi, NiAl and a small amount of simple substance Ni and  $\text{NiO}_2$ . **Conclusion** NiTi/NiAl mixed coating has the highest hardness and densest bonding interface with the substrate and enjoys strong antioxidant activity and more uniform organization. In general, NiTi/NiAl mixed coating with stable performance is expected to become an even more desirable coating material in engineering application.

**KEY WORDS:** supersonic arc spraying; NiTi coating; NiTi/NiAl mixed coating; NiTi/Ni coating; characterization of the organization

超音速电弧喷涂制备出来的涂层因其具有涂层孔隙率低、致密度高、结合强度高的特点，在工业生产中使用广泛<sup>[1-4]</sup>。Ni-Ti 合金由于具有优异的形状记忆效应和超弹性效应而在众多的领域中获得应用<sup>[5-8]</sup>，除此之外它还具有优异的抗空蚀、抗冲蚀等性能，有时被用作水轮机叶片、螺旋桨等过流部件的材料<sup>[9-11]</sup>。但研究人员发现，该合金的机械加工性能比较差并且价格昂贵，限制了该合金作为耐磨、耐蚀材料的广泛应用<sup>[12]</sup>。因此，急需寻找一种既科学又经济的表面喷涂材料，改善 Ni-Ti 合金涂层在工程应用中的不足，制备出性能更优越的 Ni-Ti 混合涂层，使其在工程中得到广泛应用<sup>[13-15]</sup>。

本文应用超音速电弧喷涂技术在 0Cr13Ni5Mo 不锈钢基体表面分别制备了 NiTi、NiTi/Ni、NiTi/NiAl 三种混合涂层，分别采用扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 对三种混合涂层的显微组织结构和形貌及相组成进行表征，同时在显微硬度计上进行硬度试验，测量三种涂层的厚度和硬度，并观察涂层与基体结合界面形貌，进而对上述三种涂层的组织结构表征进行对比研究，找到性能更优越的 Ni-Ti 混合涂层材料。

1 试验

1.1 涂层制备

基体材料是尺寸为 60 mm×45 mm×5 mm 的 0Cr13Ni5Mo 不锈钢。所用三种喷涂材料：Ni-Ti 丝材 ( $\phi$  2.0 mm)、Ni 丝材 ( $\phi$  2.0 mm) 和 Ni-Al

丝材 ( $\phi$  1.6 mm)，其化学成分 (以质量分数计) 分别为：Ni-Ti 丝材 (Ni 54.9%~55.1%，C 0.05%~0.07%，O 0.04%~0.05%，H<0.001%，N<0.001%，Ti 余量)；NiAl 丝材 (C 0.003%，Si 0.15%，Mn 0.24%，P 0.024%，S 0.003%，Al 4.8%，Cu 0.02%，Ni 余量)；Ni 丝材 (Ni 99.9%，C 0.01%，Mn 0.02%，P 0.024%，Si 0.03%，Fe 0.04%，Cu 0.01%)。喷涂前对基体表面进行预处理，包括用丙酮清洗 (除油、除锈) 及喷砂处理 (棕刚玉颗粒)，喷砂处理采用射吸式喷砂机，空气压力为 0.5 MPa，喷砂粒度为 0.5~1.4 mm，喷砂角度为 70°~80°，使净化处理后的基体表面充分粗化，喷砂处理后立即进行喷涂。

实验采用美国 UniqueCoat 公司生产的 TRS300H 型喷涂系统对试样表面进行喷涂，其工艺参数如表 1 所示。为保证试验的准确性，制备 NiTi、NiTi/Ni、NiTi/NiAl 三种涂层必须在同样的工艺条件下。

表 1 超音速电弧喷涂工艺参数  
Tab.1 Technological parameters used in supersonic arc spraying

参数	空气 压力 /MPa	燃气 压力 /MPa	喷涂 距离 /mm	喷涂 角度 /(°)	喷枪行 走速度 /(cm·s <sup>-1</sup> )	工作 电压 /V	工作 电流 /A
数值	0.593	0.524	150	90	12~15	30.5	140

1.2 涂层性能检测

喷涂完成后，对 NiTi 涂层、NiTi/Ni 混合涂层及 NiTi/NiAl 混合涂层试样进行线切割加工，尺寸大小为 10 mm×10 mm，分别在 HXD-1000TMC 型

显微硬度测试仪进行硬度测试,用JSM6390A扫描电镜观察 NiTi/Ni 混合涂层、NiTi 涂层、NiTi/NiAl 混合涂层与基体的结合形貌及测量涂层的厚度。用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪对其进行定性物相分析,使用连续扫描,扫描速度为  $2(^{\circ})/\text{min}$ ,扫描范围为  $20^{\circ}\sim 90^{\circ}$ ,步长为  $0.02^{\circ}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 显微硬度测试

涂层表面经过规范处理后,三种涂层的选点原则一致,试验参数为(加载砝码 300 g,保荷时间 15 s),随后在涂层表面每隔 100  $\mu\text{m}$  选一点,选出 10 个点进行测试,求平均值。表 2 为三种涂层的硬度测量结果。对表 2 中的各组数据去掉最高值和最低值,再求取平均值,计算 NiTi+Ni、NiTi、NiTi+NiAl 三种混合涂层的硬度平均值分别为 574.3、683.3、735。整体上可以看出, NiTi/NiAl 混合涂层的硬度最高, NiTi 涂层次之, NiTi/Ni 涂层最低。

表 2 三种涂层的硬度测量结果(800HV 300 g)  
Tab.2 Hardness measurements of three coatings (800HV 300 g)

序号	NiTi+Ni	NiTi	NiTi+NiAl
1	608.0	465.5	607.9
2	402.4	607.0	684.2
3	412.9	582.7	527.5
4	571.1	814.8	789.8
5	631.4	751.0	801.9
6	642.1	737.1	753.2
7	445.0	652.3	612.1
8	553.8	687.2	832.9
9	682.1	761.7	785.3
10	621.9	652.3	867.4
11	718.0	718.1	748.0

### 2.2 涂层厚度测量

图 1 为 NiTi/Ni 涂层、NiTi 涂层及 NiTi/NiAl 涂层厚度的低倍扫描电镜照片,并用扫描电镜自带的测量工具对 3 种涂层的厚度进行了测量。从图中可以发现,试样的涂层厚度都在 200~300  $\mu\text{m}$  之间, NiTi+Ni、NiTi、NiTi+NiAl 三种涂层试样的平均厚度分别为 279.3、270.5、229.4  $\mu\text{m}$ 。

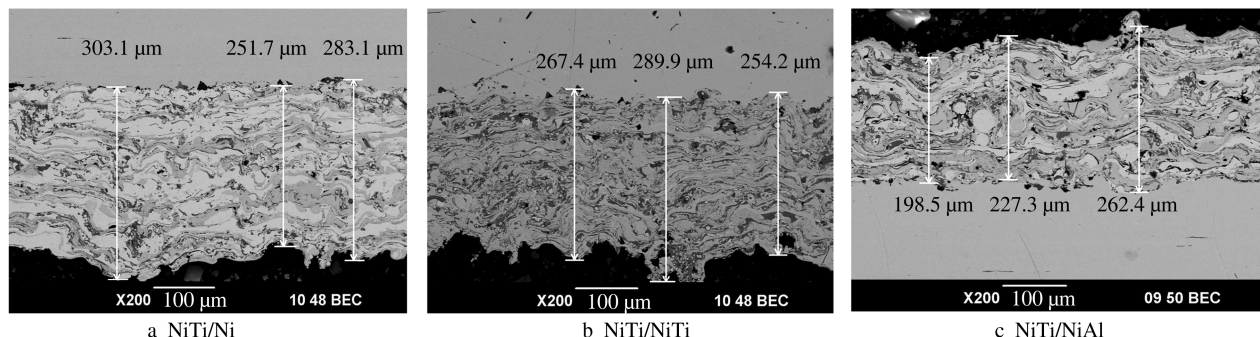


图 1 三种涂层厚度

Fig.1 Thickness of three coatings

### 2.3 涂层微观组织形貌观察

NiTi/Ni 涂层、NiTi 涂层及 NiTi/NiAl 混合涂层的微观组织形貌如图 2 所示。从图 2 中可以看出,三种涂层都存在白色地带、黑色地带以及灰色地带,并且呈深色区和浅色区交替的层状分布,且都存在部分孔隙和氧化现象。在图 2a 中可发现,图中的白色和灰色区域较多,黑色区域很少, NiTi/Ni 涂层主要由近等原子比的 NiTi 灰色带状组织和亮白色 Ni 富集区组成,并且含有少量的黑色氧化物。在图 2b 中可发现,该图中的灰色区域比较多,中

间夹杂着一些黑色区域,含有极少量的白色区域, NiTi 涂层主要由 NiTi 灰色带状组织组成。在图 2c 中可发现,该图中的灰色区域最多,次之为白色区域,最后还有少量的黑色区域,同时也观察到 NiTi/NiAl 混合涂层组织更均匀,分析其原因,这和生成的 Ni-Al 金属间化合物具有极强的抗氧化性能有关系。

### 2.4 涂层微区成分分析

为区分三种涂层中不同区域的成分,分别取 NiTi/Ni 涂层、NiTi 涂层及 NiTi/NiAl 混合涂层试样

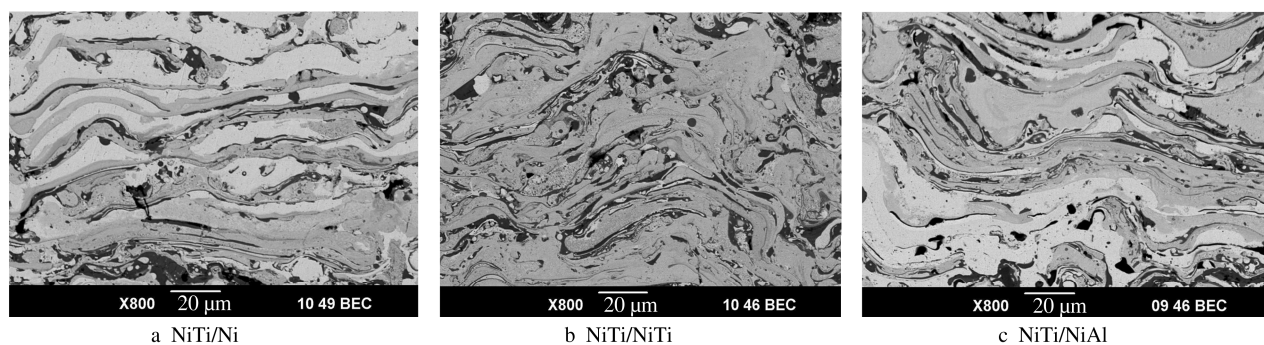


图 2 三种涂层试样微观组织形貌  
Fig.2 Microstructure topography of three coatings

对涂层的成分进行分析,目的是对涂层中不同灰度的区域进行定性研究。

图 3a 为 NiTi/Ni 涂层不同区域的 EDS 分析,白色区域(011 点)的主要元素为 0.89%Ti 和 99.11%Ni,由于 Ti 含量远远小于 Ni,可以判断该区域可能是 Ni 的富集区。灰色区域(012 点和 013 点)主要包含 23.88%Ti 和 76.12%Ni,并且 Ni 与 Ti 的质量分数之比近似为 3:1,推断该区域可能含有  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ 。黑色地带对其进行取点能谱分析,该区域(014 点)主要包含 63.14%Ti、4.04%Ni 和 32.83%O,表明该区域存在一定量的氧化物。

图 3b 为 NiTi 涂层不同区域的 EDS 分析,2.3 节提到该涂层的白色区域很少,对其进行取点(006 点)分析,元素主要为 11.03%Ti 和 88.97%Ni, Ti 含量远小于 Ni,由此判断该点可能是 Ni 的富集区并且含有少量的 NiTi。灰色区域(007 点和 008 点)主要包含 49.96%Ti、43.29%Ni 和 6.75%O,从三者

比例来判断,该点可能含有 NiTi、TiO。黑色区域(009 点)主要包含 60.44%Ti、1.41%Ni 和 38.15%O, Ti 和 O 的质量分数之比近似为 1:2,该点可能是  $\text{TiO}_2$ 。

图 3c 为 NiTi/NiAl 混合涂层不同区域的 EDS 分析,对 NiTi+NiAl 涂层进行成分分析,白色区域(001 点)的元素主要为 4.39%Al、2.28%Ti 和 93.33%Ni,可以发现 001 点主要为 Ni,并且还有少量的 Ti、Al,该点可能是 Ni 的富集区,并可能含有少量的 NiTi、NiAl。灰色地带(002 点和 003 点)的元素主要含有 7.6%O、51.5%Ti 和 40.89%Ni, Ni 和 Ti 的质量分数之比近似为 1:1,该点可能是 NiTi,从三者比例来看,该点可能含有 NiTi、TiO。黑色地带(004 点)的元素主要含有 61.43%Ti、1.89%Ni、38.15Al 和 35.77%O, Ti 和 O 的质量分数之比近似为 1:2,该点可能是  $\text{TiO}_2$ ,还有少量的 NiAl,并且呈现均匀的层状分布。

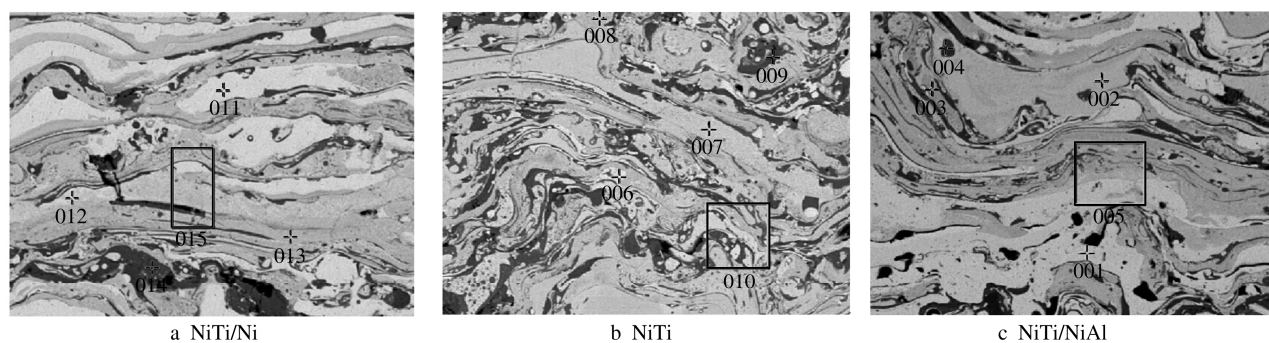


图 3 三种涂层界面 SEM  
Fig.3 SEM micrographs of NiTi coating, NiTi coating and NiTi/NiAl hybrid coating in section

## 2.5 涂层物相分析

NiTi/Ni 涂层、NiTi/NiTi 涂层和 NiTi/NiAl 混合涂层的 XRD 图谱如图 4,对三种涂层中的物质

进行定性、定量的分析,确定涂层中的成分及组织,进而更加准确地确定不同涂层的性能。

从图 4 可知, NiTi/Ni 涂层在室温下的组织主要为  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  和 Ni,而 NiTi 涂层在室温下的组织主



要为 NiTi、TiO<sub>2</sub>、NiO 以及少量的 NiO<sub>2</sub>，结合 2.4 节分析可知，在 NiTi/Ni 涂层中的白色区域含有大量的 Ni，灰色区域的组织为 Ni<sub>3</sub>Ti。NiTi/NiTi 涂层中灰色区域的主要成分为 NiTi，出现了氧化物 NiO、TiO 和 NiO<sub>2</sub> 等黑色物质。NiTi/NiAl 涂层中的组织较均匀，灰色区域为 NiTi、NiAl，白色区域为 Ni，黑色物质为 NiO<sub>2</sub>，这与喷涂时加入 NiAl 后涂层的

氧化现象明显下降，生成的黑色区域较少有关。同时发现在图 4b 和图 4c 中，杂峰比较多，这是因为在超音速电弧喷涂中，由于高温条件下 Ni、Ti 与空气中的氧气容易发生氧化反应，产生大量的 NiO、TiO 和 NiO<sub>2</sub> 氧化物相，而 TiO 和 NiO 的峰值相差不大，难以分辨。

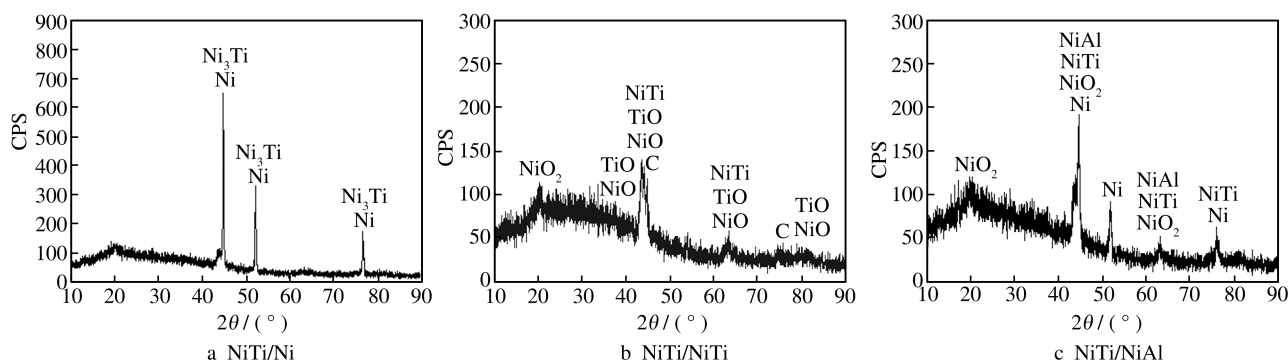


图 4 三种涂层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of NiTi/Nicoating, NiTi coating and NiTi/NiAl hybrid coating

### 3 结论

1) 在扫描电镜组织形貌中，三种涂层都有相同的、典型的波浪式层状结构，这说明三种涂层在组织结构上的相同会使其在性能上也会具有相似性。

2) 采用 XRD 对涂层的物相组织进行表征，可知 NiTi/NiAl 混合涂层中主要由 NiTi (B<sub>2</sub>) 相、NiAl 相组成，此外还有少量的单质 Ni 和 NiO<sub>2</sub> 相；NiTi/NiTi 涂层的主要成分为 NiTi、NiO、TiO 以及较多的 NiO<sub>2</sub>；NiTi/Ni 混合涂层的主要成分为 Ni<sub>3</sub>Ti 和 Ni。

3) 对三种涂层的显微硬度和微观组织形貌进行对比，NiTi/NiAl 混合涂层的硬度最高，与基体的结合界面最致密，具有极强的抗氧化性，组织较均匀。因此，NiTi/NiAl 混合涂层的性能稳定，耐腐蚀性能优于 NiTi 涂层，工程应用中有望成为更加理想的涂层材料。

### 参考文献

[1] 易春龙. 电弧喷涂技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 14.  
YI Chun-long. Electric Arc Spraying Technology[M]. Bei-

jing: Chemical Industry Press, 2006: 14.

- [2] 查柏林, 王汉功, 杨晖, 等. 超音速电弧喷涂技术[J]. 机械工人, 2002(6): 16—18.  
ZHA Bo-lin, WANG Han-gong, YANG Hui, et al. Supersonic Arc Spraying Technology[J]. Machinery Workers, 2002(6): 16—18.
- [3] 王引真, 孙永兴. 热喷涂技术在石油石化工业中的应用与发展[J]. 石油工程建设, 2004, 30(4): 1—5.  
WANG Yin-zhen, SUN Yong-xing. Thermal Spray Technology and Development of Petroleum and Petrochemical Industry[J]. Petroleum Engineering Construction, 2004, 30(4): 1—5.
- [4] 赵文珍. 材料表面工程导论[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2001.  
ZHAO Wen-zhen. Introduction to Surface Engineering[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2001.
- [5] 张志萍, 周勇, 张健. 超音速电弧喷涂制备镍钛涂层的空蚀性能[J]. 热加工工艺, 2012(6): 107—109.  
ZHANG Zhi-ping, ZHOU Yong, ZHANG Jian. Cavitation Performance Prepared Supersonic Arc Spraying of Nickel Titanium Coating[J]. Thermal Processing, 2012(6): 107—109.
- [6] WANG S, TSUCHIYA K, WANG L, et al. Martensitic Stabilization and Defects Induced by Deformation in TiNi Shape Memory Alloys[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2011, 18(1): 66—69.
- [7] KAMIYA S, NAGASAWA H. A Comparative Study of the Mechanical Strength of Chemical Vapor-Deposited Diamond and Physical Vapor-Deposited Hard Coatings[J].

- Thin Solid Films, 2005, 473: 123—131.
- [8] 彭明, 张春玲, 郭红霞. 镀锌黑钝化新工艺[J]. 电镀与环保, 2003, 23(2): 33—34.
- PENG Ming, ZHANG Chun-ling, GUO Hong-xia. Galvanized Black Passivation New Technology[J]. Plating and Environmental Protection, 2003, 23(2): 33—34.
- [9] 张卫涛, 周勇, 李太江, 等. 超音速电弧喷涂 NiTi 混合涂层的冲蚀磨损性能研究[J]. 热加工工艺, 2015, 44(2): 142—144.
- ZHANG Wei-tao, ZHOU Yong, LI Tai-jiang, et al. Supersonic Arc Spray Coating on NiTi Mixed Erosion Performance[J]. Thermal Processing, 2015, 44(2): 142—144.
- [10] 侯世香, 刘东雨, 刘宇德. NiAl 金属间化合物的研究概述[J]. 金属热处理, 2007, 32(7): 60—64.
- HOU Shi-xiang, LIU Dong-yu, LIU Yu-de. Study on TiAl Metal Compound Overview[J]. Metal Heat Treatment, 2007, 32(7): 60—64.
- [11] 柳伟, 郑玉贵, 姚治铭, 等. 金属材料的空蚀研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21(4): 250—255.
- LIU Wei, ZHENG Yu-gui, YAO Zhi-ming, et al. Cavitation of Metal Materials[J]. Chinese Society for Corrosion and Protection, 2001, 21(4): 250—255.
- [12] TOMOCHIKA H, HIROYUKI K, TAKAO A. Fabrication of NiTi Intermetallic Compound by a Reactive Gas Laser Atomization Process[J]. Materials Science and Engineering, 2003, 356(1/2): 122—129.
- [13] KARTHIKEYAN J, KAY C M, LINDEMAN J, et al. Cold Spray Processing of Titanium Powder[J]. Ceramics Japan, 2000, 32: 255—262.
- [14] DYSHLOVENKO S, PIERLOT C, PAWLOWSKIL, et al. Experimental Design of Plasma Spraying and Laser Treatment of Hydroxyapatite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(5): 2054—2060.
- [15] HEARLEY J A, LITTLE J A, STURGEON A J. The Effect of Spray Parameters on the Properties of High Velocity Oxy-fuel NiAl Intermetallic Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 123(2/3): 210—218.