

# 喷距对低温超音速火焰喷涂钛涂层 显微结构与性能的影响

程正明<sup>1,2</sup>, 刘敏<sup>2</sup>, 邓春明<sup>2</sup>, 张吉阜<sup>2</sup>, 林秋生<sup>2</sup>, 邓畅光<sup>2</sup>

(1. 华南理工大学, 广州 510640; 2. 广州有色金属研究院, 广州 510650)

**摘要:** **目的** 分析喷距对钛涂层显微结构和性能的影响。**方法** 采用低温超音速火焰喷涂工艺,在不同的喷距下制备钛涂层,分析钛涂层的显微组织、相结构及显微硬度,探讨涂层受喷距影响的机制。**结果** 低温超音速火焰喷涂钛涂层的表面粗糙度较高,涂层的孔隙率随喷距的增加呈先减小、后增大的趋势,当喷距为 150 mm 时,涂层的孔隙率最小。钛涂层没有发生明显的氧化,粒子主要以固态形式沉积。**结论** 当喷距为 150 mm 时,粒子在焰流中加热较为充分,同时具有较高的飞行速度,粒子的扁平化程度高,因此涂层具有较高的致密度。

**关键词:** 低温超音速火焰喷涂; 喷距; 钛涂层; 扁平化

**中图分类号:** TG174.442      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-3660(2014)02-0013-05

## Effects of Spray Distance on the Microstructure and Property of LT-HVOF Ti Coating

CHENG Zheng-ming<sup>1,2</sup>, LIU Min<sup>2</sup>, DENG Chun-ming<sup>2</sup>,  
ZHANG Ji-fu<sup>2</sup>, LIN Qiu-sheng<sup>2</sup>, DENG Chang-guang<sup>2</sup>

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To study the effects of spray distance on the microstructure and property of Ti coatings. **Methods** Ti coatings were prepared at different spray distances by Low Temperature HVOF process. The microstructure, phase structure and micro-hardness of the coatings were analyzed. Besides, the influence mechanism of spray distance on Ti coatings was discussed. **Results** The results showed that LT-HVOF Ti coatings had relatively high surface roughness, and the porosity of the coatings first decreased and then increased with the increase of spray distances, and the minimum porosity of the coating was 0.70% at the spray distance of 150 mm; no obvious oxidation was observed in Ti coatings; the splats deposited on the substrate were mainly in its solid state. **Conclusion** When the spray distance was 150 mm, Ti particles were sufficiently heated in plume and had a high in-flight velocity, so Ti splats were well flattened to form dense Ti coating.

**KEY WORDS:** low temperature HVOF (LT-HVOF); spray distance; Ti coating; flattening

收稿日期: 2013-10-15; 修订日期: 2013-12-08

Received: 2013-10-15; Revised: 2013-12-08

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(10151065101000002)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province (10151065101000002)

作者简介: 程正明(1986—),男,湖北黄冈人,硕士研究生,主要研究方向为热喷涂金属涂层。

Biography: CHENG Zheng-ming(1986—), Male, from Huanggang, Hubei, Master graduate student, Research focus: thermal sprayed metal coating.

钛具有比强度高、耐蚀性能优异等突出优点,是航空航天、海洋工程、石油化工和生物医疗等领域重要的结构材料<sup>[1-3]</sup>。采用热喷涂技术制备耐腐蚀性能优良的钛涂层具有广阔的应用前景。钛是一种非常活泼的金属,极易与氧、氮、氢发生反应,因此钛涂层的制备需在真空或保护性气氛下进行。典型的钛涂层制备工艺有低压等离子喷涂,但该工艺生产成本较高,工件尺寸受到限制<sup>[4]</sup>。另一种制备工艺是冷喷涂技术,但钛材较高的临界速度决定了需采用昂贵的氦气作为加速气体,才能获得致密的钛涂层<sup>[5]</sup>。

为实现对低熔点、易氧化金属涂层的沉积,低成本获得高性能金属涂层,低温超音速火焰喷涂技术成为目前热喷涂领域的研究热点<sup>[6-10]</sup>。Kuroda 教授课题组率先在该领域开展研究工作,通过在燃烧室和送粉口之间增加一个气体混合室,注入大流量的惰性冷却气体( $N_2$ ),实现对焰流温度的降低,有效防止了喷涂粒子的氧化,他们把这种改进的喷涂工艺称为温喷涂(Warm Spray)<sup>[11-13]</sup>。与冷喷涂<sup>[14-15]</sup>相比,温喷涂过程中飞行粒子的温度更高,有利于粒子撞击基体之后发生塑性变形,因此粒子的扁平度更高,涂层更致密。文中采用的低温超音速火焰喷涂技术是在普通超音速火焰喷涂技术的基础上,通过对燃烧室和喷嘴结构进行改进,在大幅度提高燃烧室压力的同时,降低焰流温度,以减少钛在喷涂过程中的氧化。

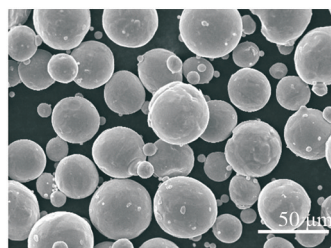
## 1 实验

### 1.1 喷涂

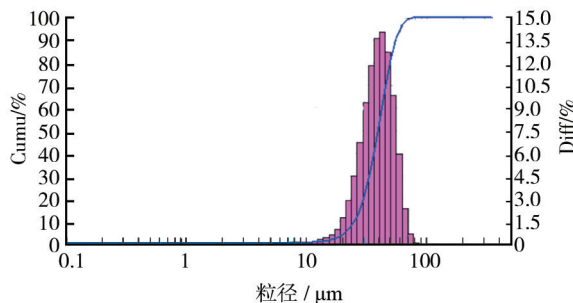
选择 316L 不锈钢作为涂层制备和粒子收集的基体材料,尺寸分别为 40 mm×60 mm×8 mm 和 15 mm×15 mm×8 mm。喷涂前,对涂层制备的基体材料进行超声清洗及喷砂预处理,对粒子收集的基体材料进行打磨抛光。喷涂材料为德国 TLS Technik 公司生产的球形钛粉,粒径为 15~45  $\mu\text{m}$ ,粉末形貌和粒径分布如图 1 所示。实验设备为改进的 GTV K2 低温超音速火焰喷涂系统,喷涂工艺参数如下:煤油 13 L/h,氧气 780 L/min,氧油比 1.73,燃烧室压力 1.53 MPa,喷枪移动速度 1000 mm/s,喷涂 4 遍,喷涂距离分别为 110,130,150,170 mm。根据喷涂距离的不同,获得的涂层依次编号为 1<sup>#</sup>,2<sup>#</sup>,3<sup>#</sup>,4<sup>#</sup>。

### 1.2 分析方法

1) 采用日本 Accretch Handysurf 粗糙度仪测量



a Ti 粉末 SEM 形貌



b Ti 粉末粒径分布

图 1 Ti 粉末的 SEM 形貌和粒径分布

Fig. 1 SEM and particle distribution images for Ti powders

涂层的表面粗糙度。

2) 采用带 EDS 的 JSM-5910 型扫描电子显微镜观察涂层截面形貌和扁平粒子形貌。

3) 采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司)分析涂层的相组成。

4) 采用 LEICA DMIRM 金相显微镜和其自带的图像分析系统对涂层的孔隙率进行分析测量。

5) 采用 MH-5D 型显微硬度计测试涂层的显微硬度。测试时,载荷为 0.98 N,加载时间为 15 s。

6) 采用 Osier 公司的 Spray Watch 3i 设备测试粒子在焰流中的速度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层显微组织

图 2 为不同喷距下所得钛涂层表面的 SEM 形貌图。可以看出,涂层表面均有较多的未熔颗粒,粒子没有发生明显的扁平化,粒子与粒子之间有明显的间隙,说明在低温超音速火焰喷涂过程中,Ti 粒子基本上没有发生熔融。钛涂层表面粗糙度均较高,为 6.87~7.91  $\mu\text{m}$ ,其中 3<sup>#</sup>涂层的表面粗糙度最低,说明在 150 mm 的喷距下,钛粒子扁平化程度较高。

图 3 为不同喷距下所得钛涂层的剖面 SEM 形貌图。涂层组织为典型的层状结构,内部粒子基本呈扁

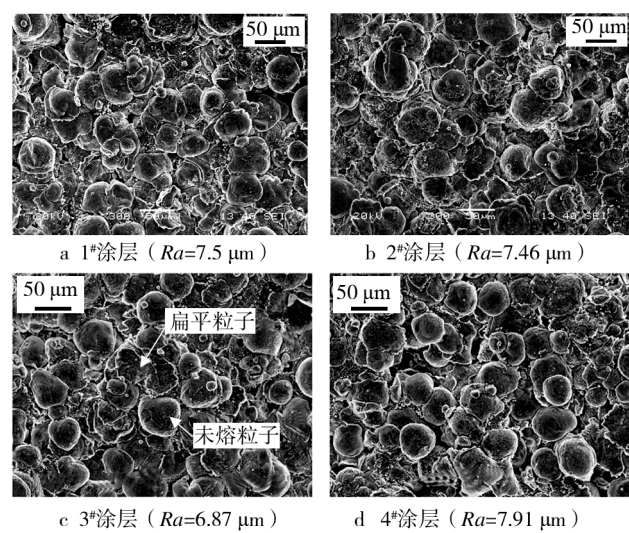


图 2 不同喷距下所得钛涂层的表面形貌

Fig. 2 Surface images of as-sprayed Ti coatings with different spray distances

平状,没有大的孔隙和缺陷,但在涂层内部可以观察到明显的灰色氧化物界面。1#涂层孔隙较多,部分孔径超过数十微米;随着喷距的增加,所得 2#涂层的孔隙明显减少,但仍有较大尺寸的孔径;3#涂层孔隙最少,均匀致密,粒子与粒子之间的结合非常紧密,在低倍下观察不到粒子与粒子之间明显的界限;4#涂层的孔隙增多,致密度明显降低。从图中还可以看出,涂层的孔隙基本上出现在粒子的边界处,说明低温超音速火焰喷涂过程中,涂层的孔隙主要是由于粒子的不完全堆积造成的。

孔隙率测试表明,在 110,130,150,170 mm 喷距

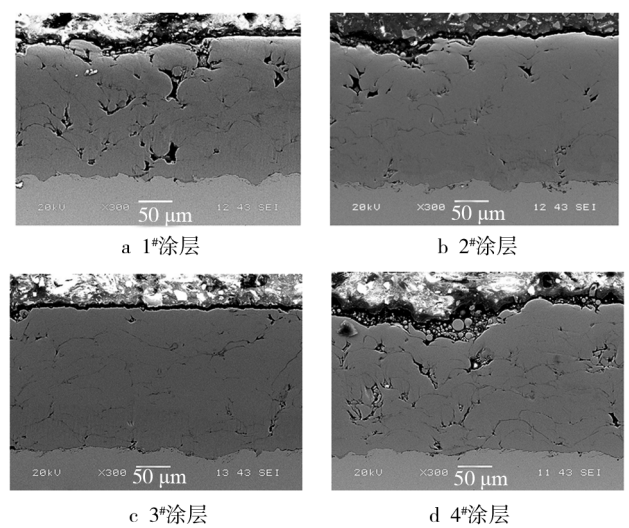


图 3 不同喷距下所得钛涂层的剖面形貌

Fig. 3 Cross sectional images of as-sprayed Ti coatings with different spray distances

下喷涂的涂层孔隙率依次为 3.48%,1.80%,0.70%,1.20%。孔隙率都较低,均不超过 5%。此外,孔隙率随喷距的增加呈现先减小、后增大的趋势,在喷距为 150 mm 时,孔隙率最低。

2.2 涂层相结构

图 4 为原始钛粉末和不同喷距下所得钛涂层的 XRD 图谱及其局部放大图。由图 4 可知,四种涂层的衍射峰与原始粉末基本相同,都为  $\alpha$ -Ti 相,在钛涂层的 XRD 图谱中没有出现钛氧化物的衍射峰,说明涂层中的氧化物含量较少。此外还可以看出,钛涂层的衍射峰强度低,同时发生宽化,这可能是由于高温高速的粒子撞击基体或已沉积的涂层表面后,因剧烈碰撞发生塑性变形,迅速冷却后,微区形成了部分细小的非晶,导致涂层中晶体的有序程度降低。

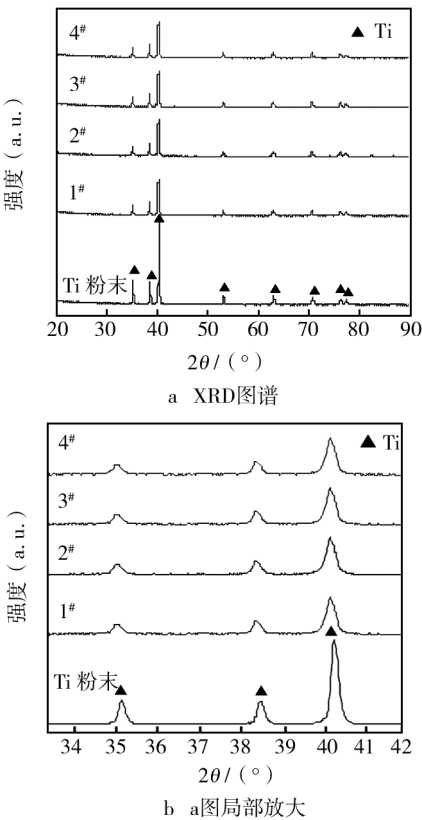


图 4 钛粉末和涂层的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of Ti powder and Ti coatings

2.3 涂层显微硬度

图 5 是四种不同喷距下所得钛涂层和纯钛材的显微硬度。由图 5 可知,钛涂层的显微硬度均比纯钛材高,这主要源于钛涂层的喷丸硬化。3#涂层的显微硬度最高,这是因为在喷距为 150 mm 时,涂层孔隙率最低。



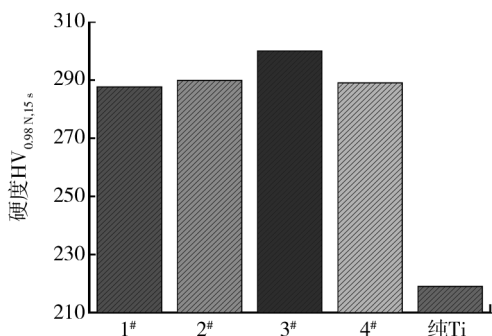


图5 不同喷距下的钛涂层和纯钛材的显微硬度

Fig. 5 Micro-hardness of Ti coatings prepared with different spray distances and pure Ti

## 2.4 讨论

热喷涂涂层是由粒子堆积而成,因此粒子的沉积形态对涂层的显微结构和性能有显著影响。图6为不同喷涂距离下收集到的粒子表面形貌图。从图中可以看出,当喷涂距离较短时,大部分粒子未发生充分扁平化;随着喷距的增加,发生充分扁平化的粒子逐渐增多,当喷距为150 mm时,粒子的扁平化程度最高;而当喷距增加至170 mm时,粒子的扁平化程度又显著降低。

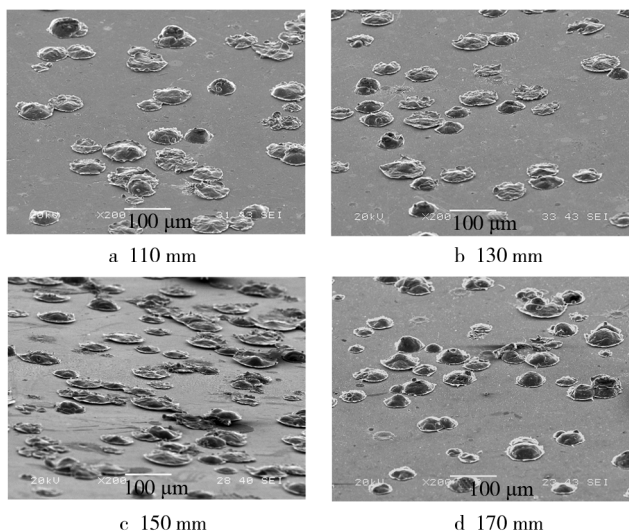


图6 不同喷距下收集的Ti粒子表面形貌

Fig. 6 Surface images of Ti splats deposited at different spray distances

粒子的扁平化受其温度和速度特征影响。由于高温钛粒子在大气条件下发生氧化放热反应,采用Spray Watch无法获得真实的粒子温度,但可获得准确的粒子速度。图7是粒子飞行速度与喷涂距离的关系曲线,可以看出,随着喷涂距离从110 mm增加到170 mm,粒子飞行速度持续降低。当喷距为110 mm

时,粒子加热时间短,在撞击基体之前的温度较低,尽管飞行速度高,但大部分粒子仍以固态形式沉积,未发生充分扁平化,因此粒子在堆积过程中容易产生孔隙,使得涂层致密度下降(图3a),硬度降低。随着喷距的增加,粒子在焰流中的加热时间延长,发生充分扁平化的粒子所占的比例增大,当喷距达到150 mm时,此位置为低温超音速焰流的尾端,飞行粒子在焰流中的停留时间长,加热较为充分,粒子的热软化程度最高,因此粒子撞击基体之后的铺展程度最大,这种扁平化程度较高的粒子有利于提高涂层的致密度,增加涂层的硬度。当喷距为170 mm时,飞行粒子的速度降低,温度也开始下降,粒子的热软化程度降低,在撞击基体之后不能充分变形,造成粒子的扁平化程度降低,从而使涂层的孔隙率增加,显微硬度下降。以上分析表明,在所研究的喷距范围内,粒子的温度对涂层的显微结构和性能有较大影响。

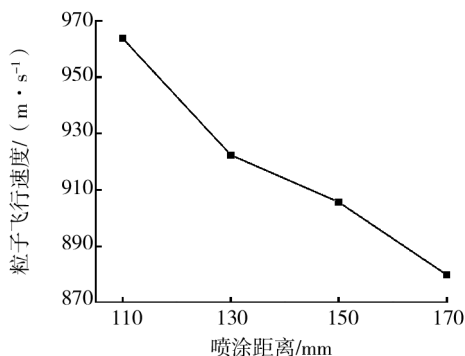


图7 喷涂距离对粒子飞行速度的影响

Fig. 7 Effect of spray distance on particle in-flight velocity

## 3 结论

1) 低温超音速火焰喷涂钛涂层的表面粗糙度较高,涂层孔隙率随喷距的增加呈先减小、后增大的趋势,当喷距为150 mm时,涂层孔隙率最小,为0.70%。

2) 钛涂层没有发生明显的氧化。粒子在基体表面主要以固态形式沉积,当喷距为150 mm时,粒子在焰流中加热较为充分,同时具有较高的飞行速度,粒子的扁平度最高,从而可获得致密的钛涂层。

## 参考文献

- [1] LEYENS C, PETERS M. Titanium and Titanium Alloys[M]. Weinheim: Wiley-Vch, 2003.
- [2] 宁兴龙. 俄罗斯舰船用钛[J]. 钛工业进展, 2003, 20(6): 28—31.

- NING Xing-long. Titanium Materials for Naval Ships in Russia[J]. Titanium Industry Progress, 2003, 20(6): 28—31.
- [3] 钱九红. 航空航天用新型钛合金的研究发展及应用[J]. 稀有金属, 2000, 24(3): 218—223.
- QIAN Jiu-hong. Application and Development of New Titanium Alloys for Aerospace[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2000, 24(3): 218—223.
- [4] HEIMANN R B, VU T A. Low-pressure Plasma-sprayed (LPPS) Bioceramic Coatings with Improved Adhesion Strength and Resorption Resistance[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1997, 6(2): 145—149.
- [5] STOLTENHOFF T, KREYE H, RICHTER H J. An Analysis of the Cold Spray Process and Its Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2002, 11(4): 542—550.
- [6] 江礼, 王汉功, 侯根良, 等. 低温超音速火焰喷涂铜涂层性能研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2005, 28(2): 48—50.
- JIANG Li, WANG Han-gong, HOU Gen-liang, et al. Preparation and Properties of Copper Coating by Low Temperature HVO/AF[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2005, 28(2): 48—50.
- [7] KURODA S, WATANABE M, KIM K H, et al. Current Status and Future Prospects of Warm Spray Technology[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20(4): 653—676.
- [8] 周克崧, 邓春明, 邓畅光, 等. Ti-Ni 低温超音速火焰喷涂层及激光处理后的特征[J]. 材料保护, 2009, 42(8): 62—64.
- ZHOU Ke-song, DENG Chun-ming, DENG Chang-guang. Microstructure and Phase Composition of Ti-Ni Coating Prepared by Low-temperature High Velocity Oxygen Fuel Spraying and of the Same Coating After Laser Treatment[J]. Materials Protection, 2009, 42(8): 62—64.
- [9] LIU M, DENG C M, DENG C G, et al. Densification of Low Temperature HVOF Ti Coating[C]//Proceeding of International Thermal Spray Conference, 2011. (余不详)
- [10] DENG C M, DENG C G, LIU M, et al. Corrosion of Ti Coating Prepared by Modified HVOF Process[C]//Proceeding of International Thermal Spray Conference, 2010. (余不详)
- [11] KAWAKITA J, KURODA S, KREBS S, et al. In-situ Densification of Ti Coatings by the Warm Spray (Two-stage HVOF) Process[J]. Materials Transactions, 2006, 47(7): 1631—1637.
- [12] KAWAKITA J, KURODA S, FUKUSHIMA T, et al. Dense Titanium Coatings by Modified HVOF Spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3): 1250—1255.
- [13] KURODA S, KAWAKITA J, WATANABE M, et al. Warm Spraying—A Novel Coating Process Based on High-velocity Impact of Solid Particles[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2008, 9(3): 1—17.
- [14] GULIZIAA S, TIGANIS B, JAHEDI M Z, et al. Effects of Cold Spray Process Gas Temperature on CP Titanium Structure[C]//Proceeding of International Thermal Spray Conference, 2009. (余不详)
- [15] WONG W, IRISSOU E, RYABININ A N, et al. Influence of Helium and Nitrogen Gases on the Properties of Cold Gas Dynamic Sprayed Pure Titanium Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20(1/2): 213—226.
- (上接第5页)
- [9] 莫超超, 李长生, 晋跃, 等. 磁控溅射制备 TiWN/MoS<sub>2</sub> 膜及其微观结构和摩擦学性能研究[J]. 表面技术, 2011, 40(3): 48—51.
- MO Chao-chao, LI Chang-sheng, JIN Yue, et al. Preparation of TiWN/MoS<sub>2</sub> Film by Magnetron Sputterin and Its Microstructure and Tribological Properties[J]. Surface Technology, 2011, 40(3): 48—51.
- [10] CHEN K, LIU C, WHALLEY D C, et al. A Comparative Study of the Interfacial Reaction between Electroless Ni-P Coatings and Molten Tin[J]. Acta Materialia, 2008, 56(19): 5668—5676.
- [11] MICHAEL Bromark, MATS Larsson, PER Hedenqvist, et al. Wear of PVD TiN/Ti Multilayer Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 90(3): 217—223.
- [12] 龚海飞, 邵天敏. TiN/Ti 多层膜韧性对摩擦学性能的影响[J]. 材料工程, 2009(10): 26—31.
- GONG Hai-fei, SHAO Tian-min. Influence of the Ductility of TiN/Ti Multilayer on the Tribology Property[J]. Journal of Material Engineering, 2009(10): 26—31.
- [13] ABDALLAH A E. Effect of Friction on Subsurface Stresses in Sliding Line Contact of Multilayered Elastic Solids[J]. International Journal of Solids and Structures, 1999, 36(26): 3903—3915.
- [14] 陈东, 谢华, 陈小文. TiN 涂层/基体接触应力有限元分析[J]. 材料研究与应用, 2010, 4(3): 192—198.
- CHEN Dong, XIE Hua, CHEN Xiao-wen. Study on the Contact Stress of TiN Coating/Base[J]. Materials Research and Application, 2010, 4(3): 192—198.
- [15] 马占吉, 武生虎, 肖更竭. 电弧离子镀多层 Ti/TiN 厚膜组织和力学性能研究[J]. 中国表面工程, 2008, 21(3): 26—29.
- MA Zhan-ji, WU Sheng-hu, XIAO Geng-jie. Study on the Structure and Mechanical Properties of Arc Ion Plating Ti/TiN Thick Multilayers[J]. China Surface Engineering, 2008, 21(3): 26—29.