

冷喷涂制备钛基复合涂层的研究进展

徐雅欣, 邹 涵, 黄春杰, 李文亚

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室 陕西省摩擦焊接工程技术重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要: 冷喷涂过程的低温特性带来了热输入小与涂层氧含量极低的特性, 在制备氧化敏感的钛基涂层上有着极大的优势。结合冷喷涂在制备颗粒增强复合涂层方面的便利性, 不仅能够弥补纯钛或钛合金材料耐磨性差的缺点, 制备兼具良好力学性能与耐腐蚀的高性能涂层, 而且在结构涂层与功能涂层的制备上也有很大的潜力。本文根据现有的研究报道, 对冷喷涂钛基复合涂层制备过程中的沉积行为和机制进行总结; 通过分析孔隙率和沉积效率, 阐明强化相对冷喷涂钛基复合涂层的微观组织影响规律; 揭示了强化相对钛基复合涂层的力学性能和摩擦磨损性能的作用机制。最后, 对冷喷涂钛基复合涂层在未来的应用进行了展望, 并列举了几个值得深入研究的方向。

关键词: 冷喷涂; 钛基复合涂层; 涂层结合机制; 涂层组织演变; 涂层性能

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)12-3218-15

1 引言

钛及钛合金具有优异的力学性能、耐腐蚀性能、生物相容性, 因此被广泛应用于航空航天^[1-2]、生物医学^[3-4]、石油化工^[5]等许多领域。但其较低的表面硬度、塑性剪切抗力和加工硬化能力导致钛及钛合金的摩擦磨损性能较差^[6]。日益复杂的环境条件与工况要求钛及钛合金兼备良好力学性能、耐磨性、耐蚀性等多种性能, 往往需要在钛及钛合金表面制备防护涂层^[7]。同时, 在生物功能材料应用方向, 有时也需要改善其生物活性, 表面制备复合涂层^[8-9]。钛及钛合金表面改性常用的方法有: 激光熔覆^[10-11]、化学热处理^[12-13]、涂镀^[14]等。激光熔覆涂层组织致密, 与基体结合好, 但成本较高, 熔覆材料和基材热物性差异、工艺调控不当等因素可能导致气孔、裂纹等缺陷; 化学热处理不受零件复杂形状的限制, 但表面硬化层深度较浅, 无法满足高载荷、长时间的工况; 涂镀成本低、能够处理大尺寸和复杂工件, 但涂层结合强度低, 且存在环境污染隐患。因此, 需要探求更好的钛及钛合金表面改性方法。

冷喷涂技术在20世纪80年代问世^[15], 与较为成熟的热喷涂技术相比, 沉积效率更高以及孔隙率更低, 且在喷涂化学活性强、氧化敏感金属上有着得天独厚的优势, 其近乎完全固态的过程避免了材料的熔化, 防止高温氧化以及有害相变的发生。冷喷涂过程中(图1), 高压气体被预热后送入特殊设计的拉瓦尔喷嘴, 形成超音速气流,

然后用高压送粉气体将粉体原料送入高速气流中, 粉末被加速至较高速度(300~1200 m/s), 撞击到被涂覆的基材表面上, 产生剧烈的塑性变形, 通过机械嵌合和冶金结合的方式与基体结合^[16-17]。因此, 最初用于冷喷涂研究的材料一般为延展性良好的金属, 例如铝^[18-19]、铜^[20-22]、锌^[23-25]、镍^[26]等, 目前大量研究表明冷喷涂能够制备高性能涂层^[27-28], 进行高效率增材制造^[25,29-30], 高质量修复^[31]以及新型特种材料开发^[32]。

2002年, 冷喷涂钛首次被公开报道^[33], 如今已有较多学者对冷喷涂钛及钛合金进行了研究与总结^[34-35]。工业纯钛(commercial pure titanium, CP-Ti)颗粒由于其高熔点和强度, 在冷喷涂沉积过程中难以发生大塑性变形,

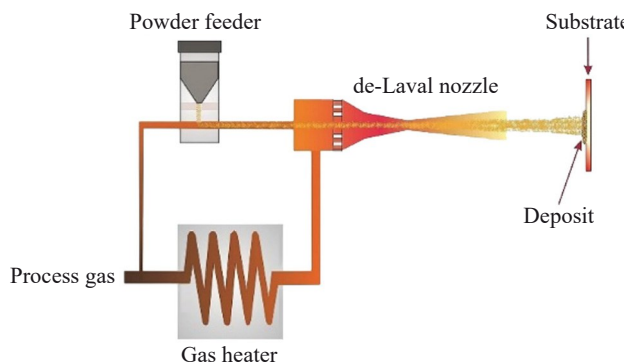


图1 高压冷喷涂系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of high pressure cold spray system^[16]

收稿日期: 2024-12-02

基金项目: 航空发动机及燃气轮机基础科学中心项目(P2022-B-IV-011-001); 陕西省重点科技创新团队计划(2024RS-CXTD-20)

作者简介: 徐雅欣, 女, 1985年生, 博士, 副教授, 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西省摩擦焊接工程技术重点实验室, 陕西西安 710072, 电话: 029-88492642, E-mail: xu.yaxin@nwpu.edu.cn

因此 CP-Ti 涂层孔隙率较高,最高可达 20% 左右。CP-Ti 单相涂层的结合强度也较低,根据已有综述^[35]显示仅有 8~25 MPa,内聚强度也仅有 49~120 MPa。

事实上,冷喷涂在制备颗粒增强金属基复合涂层方面具有巨大优势^[36]。而冷喷涂钛基复合涂层的研究始于 2012 年,Zhou 等^[37]制备了 Ti/HAP(hydroxyapatite,羟基磷灰石)应用于生物医学的复合涂层。随后,生物活性玻璃(bioactiveglass, BAG)^[38]、Ta^[39]等作为强化相用于制备生物复合材料。目前关于冷喷涂钛基复合涂层的研究主要集中于抗摩擦磨损领域,涂层中添加的强化相一般为陶瓷(TiC^[40]、SiC^[41]、WC^[42]、Diamond^[43]等)、硬质金属(CoCr^[44]、WC-Co^[45]、Cr₃C₂^[46]等)、金属间化合物(TiAl₃^[47]

等)、准晶^[48]等材料,这些强化相的特点是硬度高,大多用于提高涂层的耐磨性能。复合涂层的制备并不限于添加以上强化相,同时喷涂 2 种、多种金属或是多种金属与非金属也属于复合涂层,较为常见的有 Ni/Ti 和 Ti/Al,前者具有耐空蚀性良好,后者的耐高温性能优异。鉴于冷喷涂钛基复合涂层在结构涂层与功能涂层中的应用潜力,有必要对现有的研究结果进行总结。

表 1 总结了部分冷喷涂钛基复合涂层研究所采用的材料体系、预处理和工艺参数等信息:粉末原料主要为 CP-Ti 与 Ti6Al4V(TC4),平均粒径多为 30~40 μm,复合粉末的制备方法主要是机械混合,喷涂前一般对基体进行喷砂处理,大多使用较为廉价的氮气作为加速气体,喷

表 1 冷喷涂钛基复合涂层的原料及工艺参数

Table 1 Raw materials and process parameters for cold spraying of titanium matrix composite coatings

Feedstock material	Substrate	Preparation method/pre-treatment	Main parameter	Ref.
IP-Ti: 5–50 μm IP-BAG: 5–50 μm	SS316L	Mechanical blending N/A	3 MPa/900 °C, N ₂	[38]
SP-Ti: average 29 μm SP-TiC: average 40 μm	Mild steel	Mechanical blending Grit blast	4 MPa/800 °C, N ₂	[49]
SP/IP-Ti6Al4V: average 38 μm SP-TiC: average 40 μm	Mild steel	Dual feeding system Grit blast	4 MPa/800 °C, N ₂	[50]
IP-Ti: average 19.6 μm IP-SiC: average 67 μm	Al	Mechanical blending Grit blast	3.1 MPa/590 °C, Ar	[41]
IP-Ti: average 15.6 μm IP-Cr ₃ C ₂ : average 27.9 μm	VT20	Mechanical blending Grit blast	4 MPa/400 °C, Air	[46]
SP-Ti: 15–30 μm IP-Al ₇₀ Cr ₂₀ Fe ₁₀ : 10–20 μm	Ti	Mechanical blending Grit blast	1.2 MPa/500 °C, N/A	[51]
SP-Ti6Al4V: 15–45 μm SP-CoCr: 20–63 μm	Ti6Al4V	Dual feeding system Ground	4.5 MPa/1000 °C, N ₂	[44]
IP-Ti: average 33 μm IP-WC: average 42 μm	Ti6Al4V	Mechanical blending Grit blast	3 MPa/600 °C, N ₂	[52]
IP-Ti: 10–45 μm IP-WC: submicron	AISI 304SS	Ball-milling Grit blast	4.5 MPa/550 °C, N ₂	[53]
SP/IP-Ti, SP-TiO ₂ Ti/TiO ₂ : average 40 μm	SS316L	Mechanical blending N/A	4 MPa/700 °C, N ₂	[54]
SP-Ti6Al4V: 30–50 μm IP-WC-17Co: 40–75 μm	A283GRC	Mechanical blending Grit blast	3.5 MPa/700 °C, N ₂	[55]
SP-Ti: 0–25 μm IP-Diamond: 0–5 μm	Ti6Al4V	Ball-milling Ground	5 MPa/800 °C, N ₂	[56]
SP-Ti: average 24.2 μm SP-Ti6Al4V: average 35.1 μm	1045 steel	Mechanical blending Grit blast	4 MPa/800 °C, N ₂	[57]
IP-Ti: average 35.4 μm SP-Ni: average 36.3 μm	Al	Mechanical blending Grit blast	3 MPa/500 °C, Air	[58]
SP-Ni: average 24.5 μm SP-Ti: average 30.7 μm	Ti	Mechanical blending Grit blast	3.4 MPa/500 °C, N ₂	[59]
SP-Ti6Al4V: average 27 μm SP-Al: average 32 μm	Ti6Al4V	Mechanical blending Grit blast	3 MPa/500 °C, N ₂	[60]
IP-Ti: average 26.7 μm IP-Ta: average 27.2 μm	Ti6Al4V	Mechanical blending N/A	5 MPa/900 °C, N ₂	[61]
IP-Ti: average 32 μm IP-Ta: average 20 μm	Ti	Mechanical blending Grit blast	4 MPa/800 °C, N ₂	[62]

Note: IP-irregular particle; SP-spherical particle; N/A-not applicable

涂参数一般为 700~800 °C 和 3~4 MPa, 最高参数分别为 1000 °C 和 5 MPa。本文针对现有的公开文献报道将从冷喷涂钛基复合涂层的结合行为及机制、微观组织演变、力学性能和摩擦学性能 4 个方面进行综述。

2 冷喷涂钛基复合涂层结合行为及机制

冷喷涂钛基复合涂层内部多相粒子的结合过程和喷涂单相金属粉末颗粒有相似之处, 也有明显不同之处。目前公认的金属颗粒与基体之间的结合机理同样适用于复合涂层, 比较主流的结合机理有: 绝热剪切机制^[63-65]、冲击波释放诱导射流机制^[66-68]、高速撞击诱导氧化膜破裂^[69]和再结晶机制^[70]。冷喷涂颗粒与基体之间结合的准则始终不明确, 不过良好的结合总是伴随着材料射流现象^[71-72]。Assadi 等^[63]在模拟冷喷涂颗粒的绝热沉积过程时发现, 模拟得到的颗粒发生绝热剪切失稳时的速度与试验实测的颗粒临界速度值相近, 于是将冷喷涂颗粒间或者颗粒与基材间的结合归因于高速撞击所产生的绝热剪切失稳。然而绝热剪切理论计算的速度与模拟网格的大小直接有直接的关系, 其计算与实际结果相似的现象存在一定的偶然性。Hassani-Gangaral 等^[66]提出冲击波释放诱导射流机制, 其研究发现在模拟中去除材料的热软化效应后仍能产生几乎相同的材料射流效果, 因此认为绝热剪切失稳对于材料射流的驱动不起关键作用, 但此理论否定了热效应在材料结合中起到的重要作用^[73]。

不论是哪种机制产生的材料射流, 如图 2 所示的高速碰撞诱导氧化膜破碎机制^[17,74-75]对冷喷涂颗粒的结合行为影响是毋庸置疑的。高速颗粒撞击基体首先破碎氧化膜, 并通过材料射流将氧化膜从颗粒与基体之间挤出, 此时新鲜的金属表面相互接触, 当两者晶格达到一定的距离时便能自发产生金属键合。撞击带来的塑性变形与热效应共同使金属发生动态再结晶, 结合表面的晶粒细化也增加了颗粒与基体或是颗粒与颗粒之间的晶界接触面积, 增强了冶金结合。Li 等^[76]还研究发现, 即使结合界面之间存在氧化物, 但只要去除相对较软的基体或颗粒

上的氧化物也能够形成有效的键合。

钛及钛合金的性质十分特殊, 即使是使用较低的喷涂参数, 在冷喷涂过程中发生很小的塑性变形也能够完成沉积。不过其涂层总是表现为多孔组织, 如图 3a~3c 所示, 不论是使用气雾化的球形粉末还是氢化脱氢的多角形粉末, 总是存在较高的孔隙率^[55,77-83]。这是由于金属钛与其他金属材料相比导热性能较差^[84], 在沉积时更容易发生绝热剪切失稳, 促进颗粒之间的结合, 已有学者观察到钛颗粒结合界面之间的粘性流动现象^[77]。还有研究者指出等离子雾化得到的钛粉本身存在一定的加工硬化, 所以在冷喷涂过程中难以产生更大的塑性变形, 导致高孔隙率^[83]。然而 MacDonald^[85]使用 Armstrong 钠还原法^[86]制备的 CP-Ti 粉末成功沉积得到了致密的钛合金涂层(图 3f), 发现这种粉末的临界速度似乎比球形的钛颗粒低得多(约 50%), 并准确模拟了粉末真实形貌的沉积行为(图 4), 揭示了这种珊瑚状粉末不需要形成金属键合也能依靠机械互锁形成表观致密的涂层的原因。在后续第二节中会提到有研究者使用此种粉末制备钛基复合涂层也得到了良好的沉积效果。

复合涂层的设计能够提高原本性能的同时赋予冷喷涂涂层额外所需的性能^[86], 为制备低孔隙率、高性能的钛基涂层提供了可靠的解决方案。实际上, 用不同制备方法得到的粉末原料进行喷涂制备复合涂层的沉积行为各不相同^[87], 但是除了机械混合外, 其他复合涂层的粉末制备方法(球磨^[88]、团聚烧结^[89]、雾化干燥^[90]、包覆^[91])过程复杂、价格昂贵, 现有实验多采取金属粉末与强化相粉末机械混合的方法进行喷涂, 有研究团队利用较为先进的双送粉系统设备^[44,49-50,92-94](可独立控制和调整每种粉末的进料速度), 避免了繁琐的机械混合过程。本文仅考虑使用机械混合的粉末在冷喷涂层沉积过程中金属与强化相颗粒之间的协同作用^[95]。

陶瓷作为强化相制备耐磨的冷喷涂金属基复合涂层最为常见, 一定量陶瓷的加入可促进涂层与基体的结合^[96], 某些陶瓷颗粒首先到达基体表面, 并对金属基体进

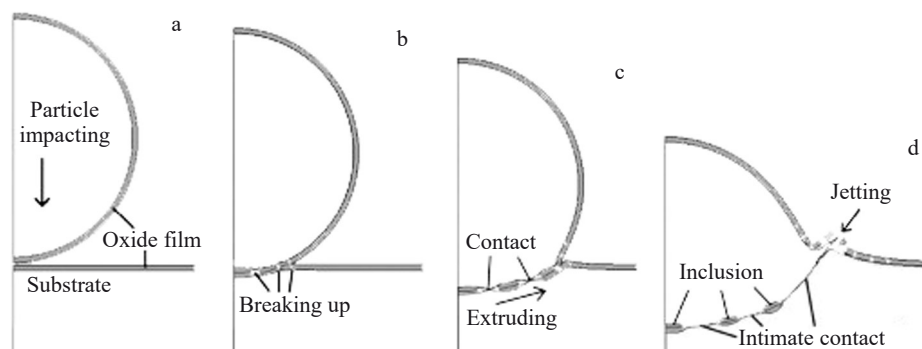


图 2 冷喷涂高速撞击诱导氧化膜破碎结合机制示意图

Fig.2 Schematic diagrams of bonding mechanism of oxide film breakage induced by high-speed impact in cold spray^[17,74-75]

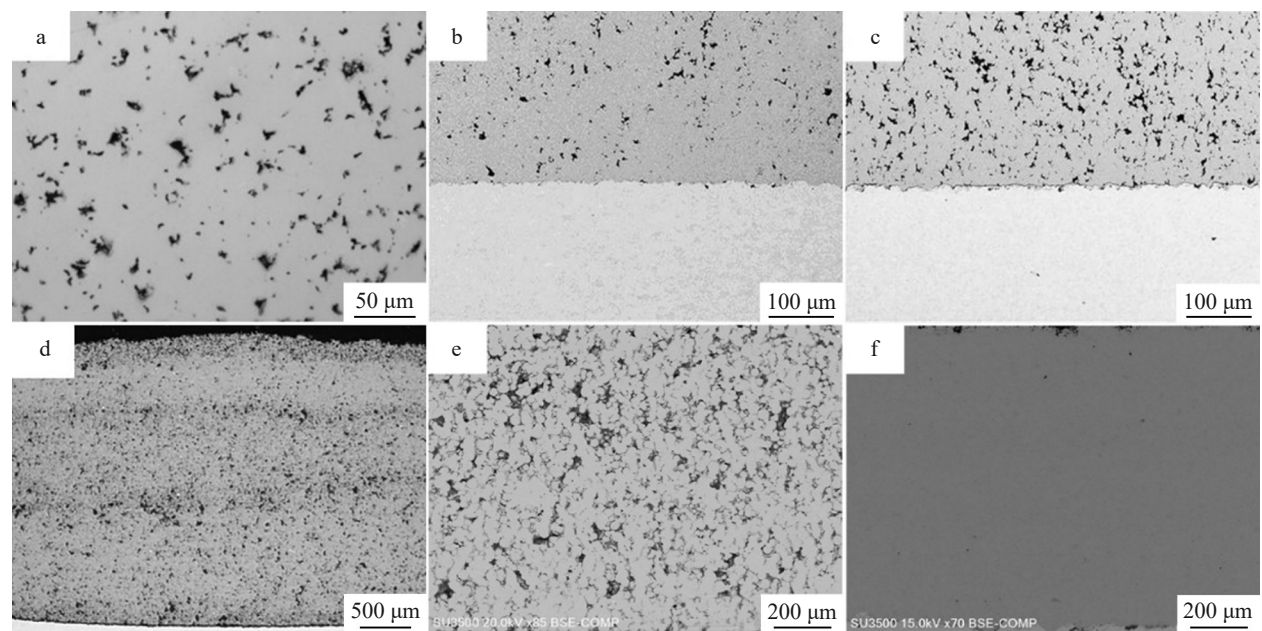


图 3 Ti 和 Ti6Al4V 冷喷涂层截面微观组织

Fig.3 Cross-sectional microstructures of Ti and Ti6Al4V cold sprayed deposits: (a) IP-Ti on Al substrate (600 °C/2.4 MPa, He)^[81]; (b–c) SP-Ti and SP-Ti6Al4V on 1020 steel substrate (800 °C/4 MPa, N₂)^[57,82]; (d) SP-Ti6Al4V on A283GRC steel substrate (800 °C/4 MPa, N₂)^[55]; (e–f) SP-Ti6Al4V and IP-Ti6Al4V on mild steel (800 °C/4 MPa, N₂)^[83,85–86]

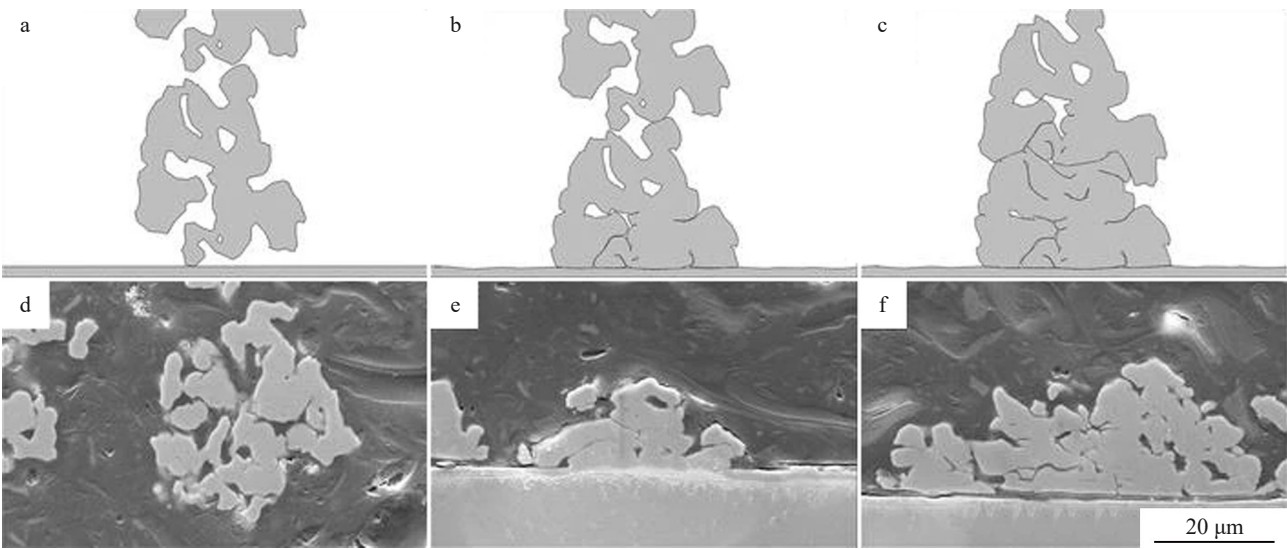


图 4 珊瑚状粉末致密化行为的建模和 SEM 照片

Fig.4 Modeling and SEM images of densification behavior of coral-like powder: (a, d) a particle without impact; (b, e) single particle impact on substrate; (c, f) a multiple particle impact^[85]

行表面活化作用(图 5a),即通过类似喷丸和喷砂的作用提高金属表面的粗糙度以增大接触面积,在微观上表现为增加了金属颗粒的沉积位点,这有助于增强机械嵌合;或者对金属基体表面的氧化膜进行破碎使得新鲜的金属表面相互接触,促进冶金结合。除此之外,高硬度、大质量的陶瓷颗粒能够对已沉积的金属颗粒起到冲击夯实的作用(图 5b),促进涂层中金属颗粒的塑性变形,闭合孔

隙、裂纹等缺陷。相对而言,陶瓷颗粒的撞击则受到金属基体的缓冲作用(图 5c),并被后续飞来金属颗粒包裹其中。陶瓷与陶瓷之间会发生“硬碰硬”的侵蚀效应(图 5d)而发生碎裂,这在一定程度上减小了陶瓷颗粒的沉积效率,且会造成涂层中的不良结合与孔隙。

此外,也有一些研究者在粉末原料中添加硬质金属以提高原有涂层的耐磨性。硬质金属在原子尺度上仍以

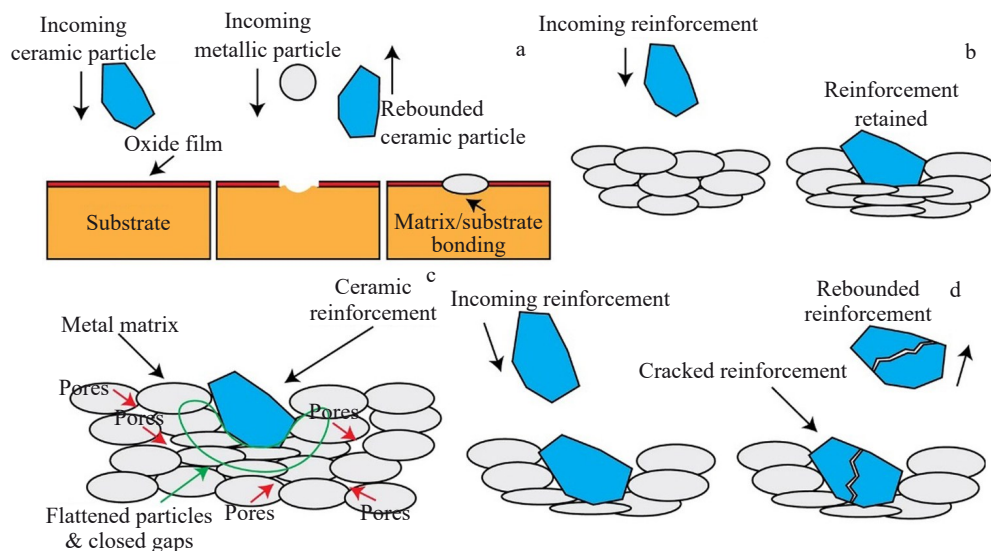


图5 冷喷涂金属基复合涂层的4种相互作用

Fig.5 Four kinds of interaction in cold sprayed metal matrix composite coatings: (a) surface activation, (b) cushioning effect of the matrix, (c) tamping effect of ceramic reinforcement, and (d) erosion effect (the black arrow indicates the direction of movement)^[96]

金属键联结,表现金属特性,与陶瓷颗粒在冷喷涂过程中的沉积行为有所不同。首先,硬质金属属于金属范畴,相对陶瓷具有一定的塑性变形能力,在沉积时或沉积途中发生碰撞而碎裂的可能性较小,降低了涂层孔隙增加的可能。如图 6a 和图 6b 所示,分别为 Cheng 等^[55]和 Tan 等^[44]制备的钛基复合涂层,能够观察到其中原始球形硬质金属颗粒发生了较大的变形,且涂层十分致密。其次,有些硬质金属虽然相对硬度不高,但是能通过应变硬化提高其硬度,也可赋予涂层良好的耐磨性。Tan 等^[97]使用的原始 Ti6Al4V 粉末的硬度为 347 HV,而 CoCr 颗粒的硬度仅为 300 HV^[98],但共同沉积时 CoCr 的硬度为 461 HV,高于 Ti6Al4V 的 445 HV, Ti6Al4V 与 CoCr 界面之间的硬度达 474 HV^[44]。再者,硬质金属与金属之间能够形成金属-金属的强键合,而金属与陶瓷之间通常难以形成较强的键合。综上,硬质金属作为强化相在冷喷涂金属基复合耐磨涂层的制备上有一定的优势。

3 冷喷涂钛基复合涂层微观组织演变

自 21 世纪开始,经过 20 多年对冷喷涂钛基材料工艺参数的研究,在钛基材料的沉积窗口内进行冷喷涂过程调控能得到 60%~95% 的沉积效率^[35,99]。相较于其他喷涂技术而言,冷喷涂涂层的孔隙率一般较低,刘顺等^[100]研究对比了冷喷涂与低压等离子喷涂,发现冷喷涂 Ni/Ti 涂层孔隙率不到 1%,而低压等离子喷涂同种材料孔隙率达 4% 左右。但由于钛基材料塑性变形小的沉积特性,即便在目前已知的最佳喷涂参数调控下,也难以避免其结构多孔^[101]的特点,而强化相的添加对冷喷涂复合涂层的沉积过程有显著的影响。

3.1 孔隙率

陶瓷、硬质金属等耐磨强化相一般质量较大、硬度较高,往往能够带来更强的冲击夯实效应,减少钛基涂层的孔隙和缺陷,增强冶金结合^[102]。强化相的作用规律与其在粉末原料中的含量密切相关,在一定范围内随着粉末

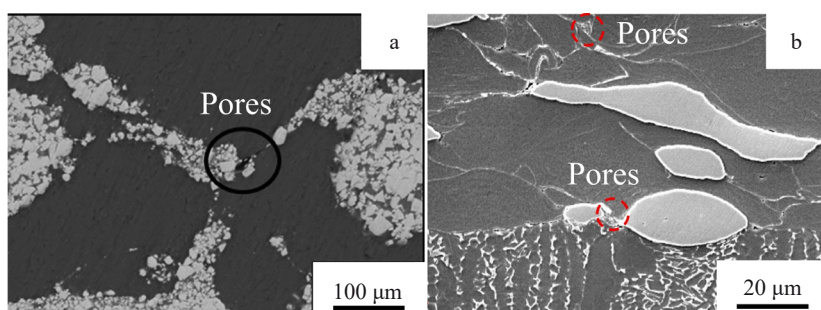


图6 硬质金属强化的钛基复合涂层截面形貌

Fig.6 Cross-sectional morphologies of the as-deposited Ti6Al4V/WC-17Co^[55] (a) and Ti6Al4V/CoCr^[44] (b) coatings

原料中强化相含量的增加,涂层孔隙率逐渐减小。Tan 等^[44]使用添加了 50vol% CoCr 的 Ti6Al4V 粉末在 Ti6Al4V 基板上喷涂,复合涂层孔隙率相较于 Ti6Al4V 涂层从 3.2% 降低至 0.9%。Cheng 等^[55]在 A283GRC 碳钢基板上喷涂了混有 40vol%~80vol% WC17Co 的 Ti6Al4V 粉末,涂层孔隙率由 16.12% 逐渐降低至 0.52%~0.12%。Aydin 等^[82]研究了向相对较硬的 Ti6Al4V 中加入 10% 较软的 CP-Ti 粉末,发现涂层孔隙率从 6.7% 下降至 1.5%,原因是较软的 CP-Ti 颗粒能够在与大量较硬的 Ti6Al4V 颗粒一同沉积的过程中发生更大的塑性变形,如橡皮泥一般填补涂层中的孔隙。

如图 7 所示,Cavaliere 等^[47]研究了 TiAl₃ 含量对 Ti/TiAl₃ 涂层孔隙率的影响,随着其含量在粉末原料中的提

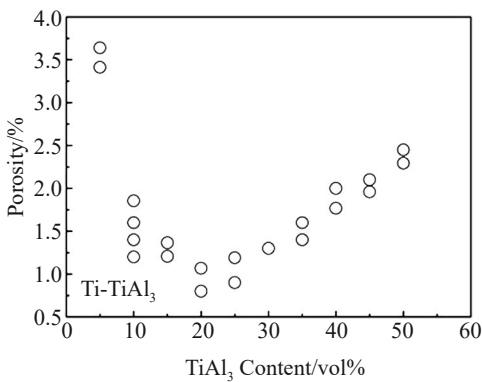


图 7 涂层孔隙率与 TiAl₃ 含量的关系

Fig.7 Porosity of the cold spray coating as a function of TiAl₃ content^[47]

高,涂层孔隙率呈现先下降后上升的趋势,最低孔隙率出现在 20% 强化相含量。Wei 等^[57]也研究了 CP-Ti 粉末中加入 10%~50% Ti6Al4V 的沉积效果,且实验规律与图 7 所得相似(图 8),涂层孔隙率在 30% TC4 添加时达到最低。粉末原料中加入少量(<10%)强化相并不会引起涂层孔隙率的明显变化^[103],而过量(>50%)添加强化相可能会导致侵蚀作用^[104],Xu 等^[52]喷涂了混有 40vol%~80vol%WC 的 CP-Ti 粉末,涂层孔隙率随 WC 含量提高由 1.4% 增加至 3.7%。因此,金属与强化相的共同沉积往往存在一个最佳平衡比例。

粉末原始形貌对钛基复合涂层沉积过程的影响也比较显著,关于钛及钛合金粉末,球形粉末一般由雾化方法制备而来,不规则粉末多指氢化脱氢制备而来的多角形粉末。一般情况下,不规则粉末的阻力系数更有效,在喷涂过程中能够达到更高的速度,但其表观密度大、流动性差且更难压实,倾向于形成多孔的涂层^[105]。以往的大多数研究都认为在相同的工艺参数下球形钛基颗粒的沉积效果优于不规则形状的颗粒^[78, 106]。然而有学者使用珊瑚状粉末(由 Armstrong 钠还原法制备)制备的涂层其孔隙率远小于由常规粉末制得的涂层。Munagala 等^[50,83,93,107-108]在 MacDonald 之后也做了许多关于 Armstrong 粉末的研究,发现使用此种粉末喷涂制备的钛基涂层十分致密,孔隙率非常低,还分别喷涂了混有 TiC 陶瓷的球形(由等离子雾化制备)和珊瑚状(由 Armstrong 钠还原法制备)Ti6Al4V 粉末,前者制备的涂层孔隙率为 5%,而后者制备的涂层孔隙率仅为 1%,且后者涂层中的陶瓷保留量也远高于前者涂层。强化相的形貌对涂层的

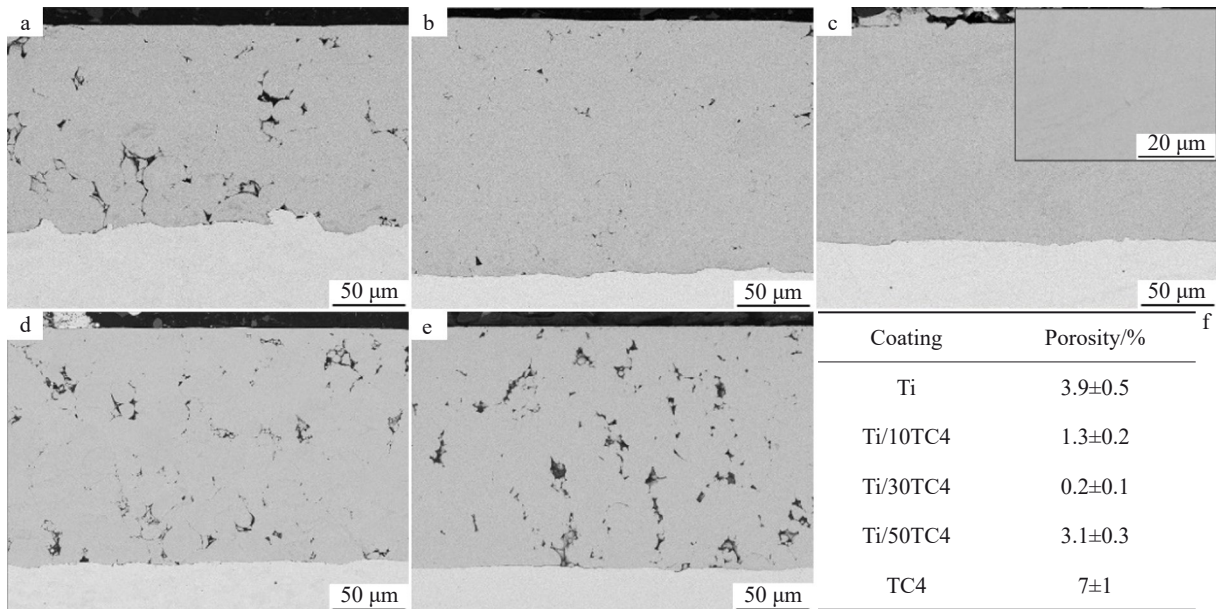


图 8 Ti、Ti/10TC4、Ti/30TC4、Ti/50TC4、TC4 涂层截面微观组织及对应的孔隙率测量结果

Fig.8 Cross-sectional microstructures (a–e) and the corresponding porosity measurement result (f) of the as-deposited Ti (a), Ti/10TC4 (b), Ti/30TC4 (c), Ti/50TC4 (d), and TC4 coatings (e)^[57]

沉积也有着一定的影响,一般来说不规则形状的强化相有利于嵌入并保留在涂层中,起更好的增强作用。球形强化相在涂层中的保留量相较于不规则强化相更低,但由于沉积失败,增强了原位喷丸作用,使得组织更致密,晶粒细化效果更好^[87]。葛洁洁等^[109]使用 SP-WC 和 CP-Ti 共同沉积,与前期的研究^[52]对比发现 IP-WC 能够带来更低的涂层孔隙率和更高的陶瓷保留量。Cheng 等^[55]认为不规则形状颗粒的锋利边缘容易切割和穿透金属涂层,且较小的强化相更易达到高速有利于沉积。

研究者常在冷喷涂后对涂层进行热处理。在热处理过程中涂层的显微组织发生了改变,在一定程度上能够闭合缺陷,消除孔隙,减小残余应力。Tang 等^[110]对 Ti/WC 复合涂层在 550、650 °C 氩气气氛中进行退火,使涂层孔隙率从 1.79% 降低至 1.23% 和 0.40%。Chen 等^[111]发现对 Ti/Al/C 复合涂层长时间热处理导致孔隙率增加。Huang 等^[58]喷涂制备了 Ti/Ni 涂层,通过改变热处理条件可以获得均匀的金属间相,但在高温下涂层孔隙率会由于 Kirkendall 效应迅速增加。

3.2 沉积效率

陶瓷因硬脆的特点无法在冷喷涂过程中单独完成沉积,必须嵌入金属基体或是被后续的金属粉末颗粒包裹才能沉积。He 等^[96]收集了多种冷喷涂复合涂层文献中沉积效率和强化相添加比例的数据,并将两者的关系绘制成图像,得出当强化相体积分数约 30% 时,涂层的沉积效率达到最大。粉末原料中强化相含量对涂层沉积效率有着重要影响。少量陶瓷的加入可通过表面活化作用提高沉积效率,Kumar 等^[38]在 CP-Ti 中加入了 10wt%~

25wt% BAG,涂层厚度随强化相的含量提高而增加。但粒径较大的陶瓷颗粒在粉末原料中的过量添加会强化喷丸作用,这会导致没有足够的金属粉末颗粒帮助陶瓷共同沉积,沉积效率大大下降。Cheng^[55]、Xu^[52]和 Kumar^[54]都使用了较高强化相含量的复合粉末喷涂,结果表明随着强化相含量在原料中占比的提高,沉积效率逐渐减小,当高于某一数值时沉积效率会发生陡降。Alidokht 等^[49]制备了 CP-Ti 涂层(图 9a)和 Ti/TiC 复合涂层(图 9b~9c),发现少量 TiC 使沉积效率略微提高,而大量 TiC 使得沉积效率减半,Ti/TiC 涂层中陶瓷破碎率分别为 34% 与 90%。如图 9d~9f 所示,在 Xu 等^[52]制备的 Ti/WC 涂层中也能观察到大量的陶瓷破碎,这是由于粉末原料中的陶瓷在涂层沉积时发生了相互碰撞而导致碎裂。陶瓷含量的增加也意味着陶瓷与陶瓷之间的碰撞几率增加,使得涂层的沉积效率下降。还能观察到陶瓷虽然会发生破碎,但是几乎没有发生变形,且涂层的孔隙集中在破碎的陶瓷附近,这可能是陶瓷在沉积时发生破碎又无法被后续的金属颗粒压实包裹,保留了孔隙;或是陶瓷与金属的物化性质差异造成它们之间的弱结合,在打磨抛光时破碎的陶瓷颗粒被拉出,形成了孔隙。

然而,想要通过调控复合涂层中强化相含量来提高涂层的性能,必然需要在粉末原料中加入相对更多的强化相,为了探究强化相含量的沉积规律,将文献中强化相的保留量与粉末原料中强化相含量的关系整理成折线图,如图 10 所示,发现粉末原料中加入大量(>50vol%)的强化相,其对应的冷喷涂层只能保留相较于原始比例的 1/2 左右。但当 2 种金属共同沉积,钛及钛合金因其高

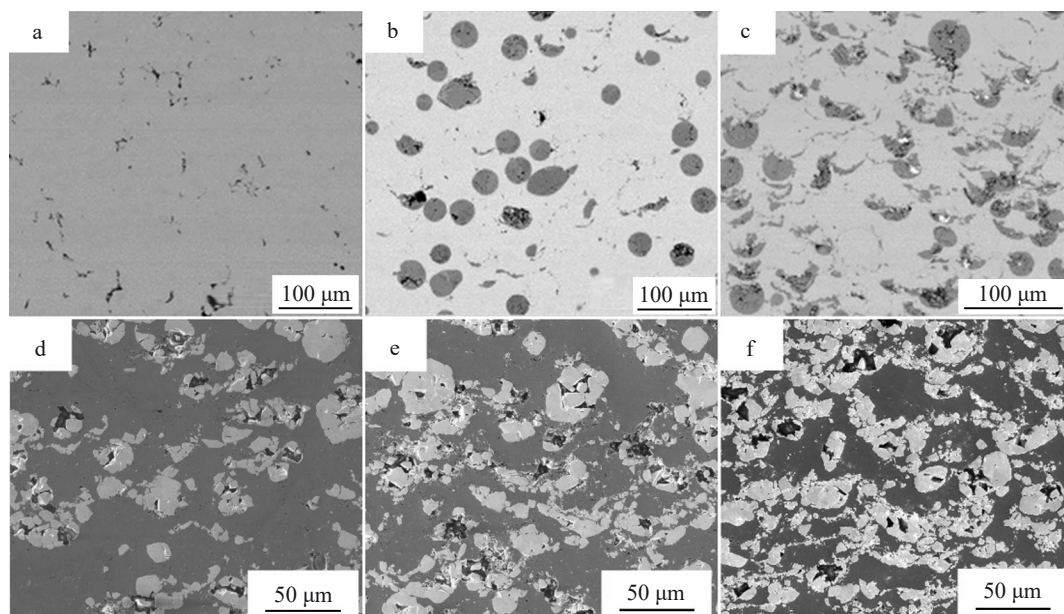


图9 钛基复合涂层截面的微观形貌

Fig.9 Cross-section microstructures of CP-Ti (a), Ti/13.8%TiC (b), and Ti/33.4%TiC (c) coatings^[49]; cross-section microstructures of Ti/30.1%WC (d), Ti/36.5%WC (e), and Ti/44.1%WC (f) coatings^[52]

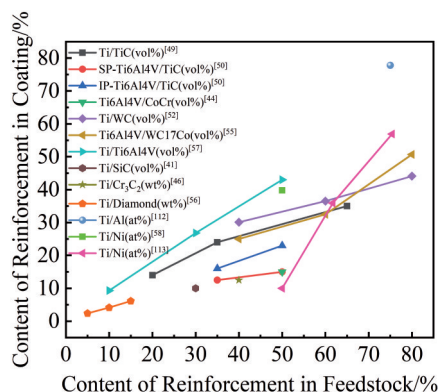


图 10 强化相在涂层中的保留量与粉末原料混合比例的关系

Fig.10 Content of reinforcement within the composite deposits as a function of the powder mixing ratio

强度在沉积过程中会造成更多的损失,而使得另一金属如Al、Ta等在涂层中的含量提高^[60-61,112]。

4 冷喷涂钛基复合涂层力学性能

冷喷涂沉积的材料性能有许多优势,其低孔隙率、无氧化、喷丸作用等特性能够获得高致密度、表面压应力、稳定相结构和组织均匀的涂层,这有利于涂层力学性能的提高。但目前对于冷喷涂钛基复合涂层力学性能的报道主要集中于硬度和结合强度方面,内聚强度、剪切强度等力学性能研究较少。

4.1 硬 度

冷喷涂涂层最重要的特点就是粉末颗粒在沉积时经历了剧烈的塑性变形,涂层硬度在加工硬化与晶粒细化的共同作用下大大提高,通常高于原始粉末颗粒的硬度。强化相在涂层沉积过程中又能够产生更强的冲击夯实作用,促进金属颗粒的形变进一步提高涂层硬度。Tan 等^[44]通过 TEM 观察到 Ti6Al4V/CoCr 涂层中 Ti6Al4V 与 CoCr 颗粒的接触界面附近有小于 100 nm 亚微米级的细化晶粒。Nikbakht 等^[59]通过 EBSD 观察到 Ti/Ni 涂层中颗粒接触界面处的晶粒发生明显细化,并在热处理后的结合边缘发现 500 nm 亚微米等轴晶^[113]。Munagala 等^[93]测量了不同 TiC 含量的 Ti6Al4V/TiC 复合涂层中 TiC 颗粒的平均间距,发现涂层中 TiC 含量越高,分布越密集,涂层的硬度越高,高硬度的 TiC 颗粒在涂层中的弥散分布能够在涂层发生形变时有效地阻碍塑性流动。钛基复合涂层的硬度与强化相在粉末原料中占比的关系,如图 11 所示,发现几乎所有添加了强化相的复合涂层硬度都高于单相涂层,且大部分涂层硬度随涂层中强化相含量的提高而提高。

研究表明,复合涂层的硬度是强化相与孔隙率共同作用的结果,添加强化相而导致孔隙率大幅提高会极大影响涂层力学性能^[81],Khun等^[51]和Kumar等^[38]分别制备了Ti/Al₇₀Cr₃Fe₁₀和Ti/BAG复合涂层,其硬度随强化相含

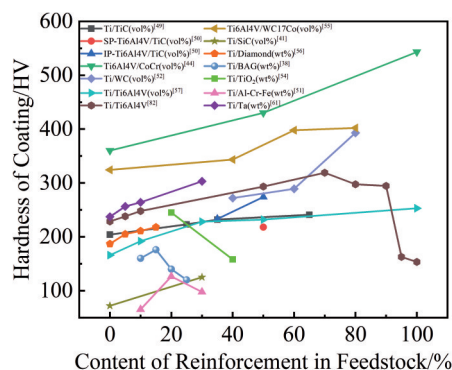


图 11 钛基复合涂层的硬度与粉末原料混合比例的关系

Fig.11 Hardness of the titanium matrix composite coatings as a function of the powder mixing ratio

量提高先上升又下降,原因是添加强化相的同时引入了大量孔隙。Alidokht 等^[49]制备的 Ti/33.4vol%TiC 涂层比 Ti/13.8vol%TiC 涂层硬度更低,主要是因为 TiC 含量更高的涂层孔隙率也更高,且破碎的陶瓷造成了 TiC 与涂层金属基体之间的弱结合,最终导致硬度下降。而 Xu 等^[52]制备的高强化相含量的 Ti/WC 涂层孔隙率随强化相含量由 1.4% 提高至 3.7%,仍保持在较低数值,因此涂层的硬度随强化相含量提高而上升。如图 12 所示,Aydin 等^[82]也得到了类似的实验结果,认为当孔隙率处于低水平 ($<3\%$) 的情况下,孔隙率增加所带来的负面影响能够被增加强化相所带来的强化效果抵消。

4.2 结合强度

冷喷涂涂层与基体的结合强度是决定涂层能否在相关领域应用的一项关键指标。当陶瓷作为强化颗粒时,能够通过上述表面活化作用而增大结合强度,但陶瓷与金属之间无法像金属与金属之间形成金属键合而难以达到强结合,一般为弱结合界面,因此陶瓷的添加超过某个临界值可能导致涂层与基体界面上过多弱结合界面对结合强度产生弱化效果大于陶瓷添加产生的强化效果,最终使得结合强度在一定程度上下降。钛基复合涂层的结合强度与原料粉末中的陶瓷含量密切相关, Li 等^[56]在 Ti6Al4V 表面制备了 Ti/Diamond 涂层,相较于 CP-Ti 涂层,结合强度随金刚石含量提高由 25 MPa 上升至超过 30 MPa 后下降至 28 MPa。如图 13 所示, Cavaliere 和 Silvello^[47]研究了 TiAl₃ 的含量对 Ti/TiAl₃ 涂层与 Ti6Al4V 基体之间结合强度的影响,发现随着 TiAl₃ 含量在一定范围内(5%~50%)提高,结合强度不断下降。而使用硬质金属作为强化相的钛基复合涂层在结合强度方面研究较少, Tan 等^[44]在 Ti6Al4V 中添加 CoCr 制备了具体超过 70 MPa 的高结合强度复合涂层。

冷喷涂钛基涂层的结合强度不只与基体的材料有关,与基体表层的状态也有十分密切的关系。一般情况

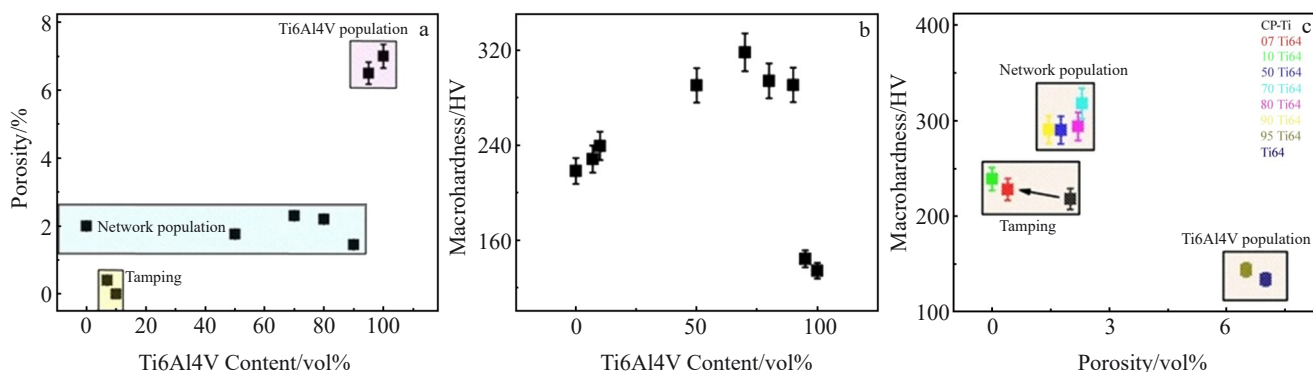


图 12 Ti6Al4V 与 CP-Ti 混合对孔隙率的影响, 试样宏观硬度随 Ti6Al4V 含量的变化, 宏观硬度与孔隙率的关系

Fig.12 Effect of mixing Ti6Al4V and CP-Ti on porosity (a); macrohardness as a function of Ti6Al4V content (b); macrohardness as a function of porosity (c)^[82]

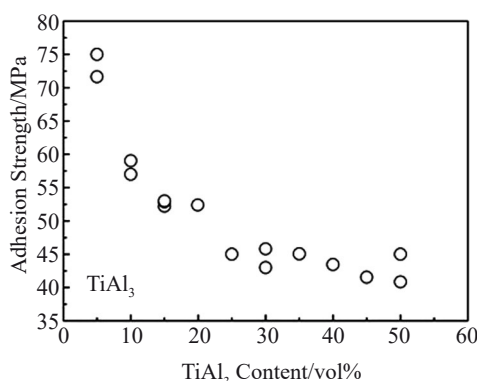


图 13 涂层结合强度与 TiAl₃ 含量的关系

Fig.13 Adhesion strength of the cold spray coatings as a function of TiAl₃ content^[47]

下, 喷砂是冷喷涂前的常规处理方式, 能够粗化基体表面, 增强颗粒与基体的机械嵌合, 但经过喷砂后的基体表面会产生一定程度的加工硬化, 基体表面有限的形变能力反而会限制其与喷涂颗粒的结合。Marrocco 等^[79]在不同表面处理的 Ti6Al4V 基板上喷涂了 CP-Ti 粉末, 发现喷砂以后的基体与涂层的结合强度最低, 仅有 7.5 MPa, 而未作处理和打磨抛光后的基体与涂层之间的结合强度相似且高于喷砂基体, 约为 22 MPa。

5 冷喷涂钛基复合涂层摩擦磨损性能

钛基材料虽力学性能良好, 但其较差的摩擦磨损性能在一定程度上限制了使用。如图 14 所示, 冷喷涂钛基涂层的磨损存在许多形式, 其中最明显的特征是氧化磨损和磨粒磨损^[44,51-52,107,114]。钛基涂层的表面硬度低, 摩擦时增大了有效接触面积, 且化学活性强, 导热性差, 有研究^[49]发现冷喷涂 CP-Ti 涂层在摩擦过程中会产生摩擦膜, 主要成分为不具有保护性 TiO₂, 其在摩擦过程中反复生成、碾碎、去除, 还可能促进磨粒磨损行为。为了制备摩擦磨损性能优异的冷喷涂金属基复合涂层, 强化相的

添加一般有 2 种, 一类是固体润滑剂, 它的加入可以使得涂层产生自润滑的作用而减小摩擦系数, 如 MoS₂^[115]、BN^[116]、石墨^[117]等, 不过此类强化相在冷喷涂钛基复合涂层的研究中较少, 更为常见的是另一类硬质强化相, 如陶瓷、硬质金属、准晶等, 这类强化相的加入或者经过后处理能够显著提高钛基复合涂层的硬度、强度等力学性能从而提高涂层耐磨性。Xu 等^[52]制备的 Ti/WC 涂层和 Khun 等^[51]制备的 Ti/Al-Cr-Fe 涂层较基材或是金属单相涂层的耐磨性提高了 1 个数量级。Tang 等^[110]发现热处理后的 Ti/WC 涂层耐磨性提高, 但 Baiaomonte 等^[53]同样对 Ti/WC 涂层进行了热处理, 发现其经过低循环次数的摩擦磨损试验后磨损量更大, 而激光处理后涂层硬度显著提高, 摩擦产物转移越少, 耐磨性提升显著。Huang 等^[58]使用搅拌摩擦加工后的 Ni/Ti 涂层中形成了耐蚀性能良好的 NiTi 金属间相, 耐磨性提高了 1 倍。

5.1 磨损率与摩擦系数

摩擦磨损试验中, 看似完全紧贴的两种材料在微观层面上只有表面微凸峰的部分接触, 实际接触面积远小于名义接触面积^[118], 强化相添加为钛基复合涂层所带来的硬度提高使得表面微凸峰在较短时间内磨平, 实际接触面粗糙度减小, 而摩擦力是由摩擦副有效接触面的粘附所产生的有效界面剪切强度提供的, 所以硬质强化相对涂层的硬化常常能够减小摩擦力, 表现为摩擦系数的降低。Kumar 等^[54]喷涂的 Ti/40wt%TiO₂ 涂层由于结合不良和硬度低导致摩擦接触面积增大, 陶瓷颗粒在摩擦过程中被拉出, 进而提高了摩擦系数, 耐磨性较差, Ti/60wt%TiO₂ 涂层甚至在摩擦过程中完全脱落。Kumar 等^[38]研究发现 Ti/BAG 涂层的耐磨性与硬度正相关, 与摩擦系数负相关。但部分研究者^[44,91]制备的复合涂层在摩擦时表现出更高的摩擦系数仍拥有十分良好的耐磨性, 这可能是涂层整体的力学性能与强化相特性等因素耦合的结果, 而高摩擦系数可能是硬质强化相在摩擦时起到

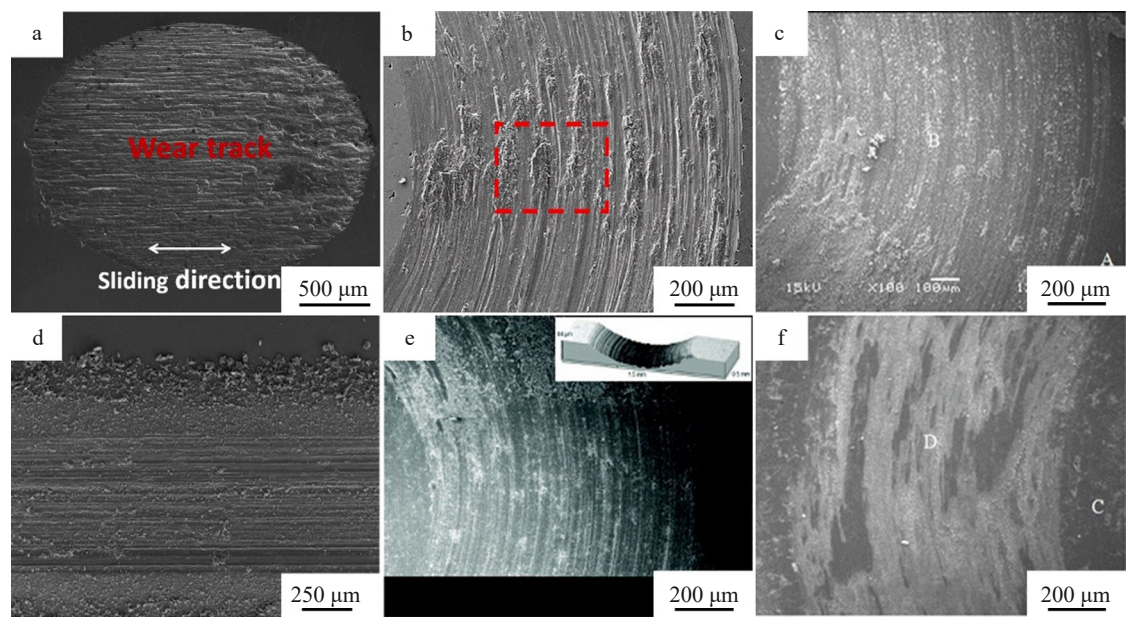


图 14 冷喷涂钛涂层摩擦试验后的表面微观形貌
Fig.14 Surface microstructures after friction experiment of Ti6Al4V (a–d)^[52,44,114,107] and Ti (e–f)^[51,114] coatings

了楔子的作用,不断刮擦对磨副使得氧化物与细小的磨屑堆积。表 2 总结了冷喷涂钛基复合涂层的摩擦磨损性能。可见,强化相的加入使涂层的耐磨性得到提高。还从相关文献[44,49,51]中发现冷喷涂 CP-Ti 和 Ti6Al4V 涂层等耐磨性较差的材料其磨损过程总是伴随着摩擦系数的大幅度波动。Alidokht 等^[49]原位观察了冷喷涂 CP-Ti 涂层与 Al₂O₃ 球之间的滑动摩擦界面,发现转移膜不断被破坏、填补、去除造成了摩擦系数的波动。而加入了强化相之后,涂层磨损系数变化曲线趋于平稳^[44,49,51–53,55,91],这也代表钛基复合涂层的磨损行为较原始涂层或基体发生了变化。

实际上,随着时间变化,涂层摩擦行为也会发生变化。通过分析耐磨性良好的复合涂层的摩擦系数变化曲线发现,摩擦系数在摩擦初期快速上升至一个峰值,这是因为摩擦初期摩擦副的凸峰与凹峰形成凹凸交错,相对滑动时发生折断、塑性变形或是产生犁削作用使滑动阻力增大而导致高摩擦系数^[119]。后摩擦系数下降并稳定在某一数值附近小幅度波动,这一般代表有良好保护性的摩擦膜生成,能够避免对磨副与涂层的直接接触,且引入陶瓷形成的摩擦膜更为致密、与涂层粘附性好、易于剪切,陶瓷还提高了涂层的力学性能,对摩擦膜起到良好的支撑作用,最终降低了磨损。许多研究^[38,45]也都证明陶瓷强化相在冷喷涂复合涂层的引入有利于摩擦膜的形成, Koricherla 等^[92] 和 Munagala 等^[94] 分别在 CP-Ti 和 Ti6Al4V 粉末中加入了 TiC,在 200 °C 以上与 WC-Co 球的摩擦试验后形成了由 TiC、TiO₂、WO₃ 和 CoWO₄ 组成的氧化釉层,其表面硬度较摩擦前翻倍(图 15a、15b),从而

降低了涂层表面的摩擦系数和磨损率,常温下将磨损率降低了 1~2 个数量级,高温下甚至出现负磨损率的现象。涂层摩擦系数的降低也可能由自润滑机制引发,特别是在含有碳元素的钛基复合涂层中, Okimura 等^[91]在 Ti/Diamond 涂层中发现了金刚石的石墨化, Alidokht 等^[49]在 Ti/TiC 涂层的摩擦产物中发现了碳质薄膜, Xu 等^[52]通过拉曼光谱在 Ti/WC 涂层的摩擦膜中发现了游离碳。除了形成摩擦膜, Li 等^[56]发现小颗粒的金刚石能够代替钛颗粒受到磨损而减轻了氧化磨损,提高了涂层的耐磨性。

5.2 强化相的影响

如图 16 所示,复合涂层中强化相提高涂层耐磨性的摩擦学过程可以用 Munagala 等^[93]提到的金属基复合材料的源流理论解释。源流是摩擦试验开始阶段涂层首先受到磨损破坏的部分,随后带动整个摩擦磨损过程。金属基复合材的源流可以来自于金属、强化相(以陶瓷为例)或是摩擦层。钛基材料耐磨性差是因为表面硬度低、活性高易粘结、抗剪切能力弱而易产生较大的初始金属源流 Q_{sm} 。相对而言,陶瓷本身耐磨性良好,难以产生初始陶瓷源流 Q_{sc} ,而强化相在钛基复合涂层中的引入减小了涂层基体金属在摩擦时的接触面积,且给表面摩擦区域提供了底部更高的强度支撑,最终减少了金属源流 Q_{sm} 的松动。

强化相含量是钛基复合涂层工艺设计上的重要部分,它影响复合涂层的沉积过程进而影响涂层的微观组织和力学性能,涂层的摩擦磨损性能一方面通过力学性能的提高而提高;另一方面强化相对涂层的摩擦学行为有着重要的影响。Cheng 等^[55]制备的 Ti6Al4V/WC-17Co

表 2 部分冷喷涂钛基复合涂层的摩擦学性能

Table 2 Tribological properties of partially cold sprayed titanium matrix composite coatings

Material	Experimental method	Experimental condition	Wear rate/mm ³ ·(N·m) ⁻¹	Ref.
Ti/BAG	Pin-on-disc	Load: 2 N; Sliding speed: 1 mm/s; Distance: 3.6 m; Counterpart: Al ₂ O ₃	(9.00–140.00)×10 ⁻⁵	[38]
Ti/TiC	Ball-on-flat	Load: 0.5 N; Sliding speed: 3 mm/s; Distance: 10 m; Counterpart: Al ₂ O ₃	(7.14–97.43)×10 ⁻⁵	[49]
Ti6Al4V/TiC	Reciprocating sliding wear test	Load: 0.5, 2.5 N; Sliding speed: 3 mm/s; Distance: 10 m; Counterpart: WC-Co	(5.00–159.12)×10 ⁻⁵	[93]
Ti/Al ₇₀ Cr ₂₀ Fe ₁₀	Ball-on-disc	Load: 1, 2 N; Sliding speed: 20 mm/s; Distance: 166.3 m; Counterpart: 100Cr6	(14.60–158.40)×10 ⁻³	[51]
Ti6Al4V/CoCr	Ball-on-disc	Load: 2 N; Sliding speed: 40 mm/s; Distance: 189.7 m; Counterpart: 100Cr6	(0.05–9.30)×10 ⁻⁴	[44]
Ti/WC	Ball-on-flat	Load: 20 N; Sliding speed: 40 mm/s; Distance: 72 m; Counterpart: Si ₃ N ₄	(2.96–40.60)×10 ⁻⁸	[52]
Ti/TiO ₂	Pin-on-disc	Load: 2 N; Sliding speed: 10 mm/s; Distance: 3.6 m; Counterpart: Al ₂ O ₃	(7.51–29.83)×10 ⁻⁵	[54]
Ti6Al4V/WC-17Co	Ball-on-disc	Load: 20 N; Sliding speed: 105 mm/s; Distance: 378 m; Counterpart: GCr15	(7.94–783.01)×10 ⁻⁷	[55]
Ti/Diamond	Reciprocating sliding wear test	Load: 10 N; Sliding speed: 2.8 m/min; Distance: 56 m; Counterpart: GCr15	(4.58–7.85)×10 ⁻⁴	[56]
Ti/Diamond	Ball-on-disk	Load: 1 N; Sliding speed: 1.26 m/s; Distance: 942.47 m; Counterpart: SUJ2	(5.30–10.30)×10 ⁻⁴	[91]

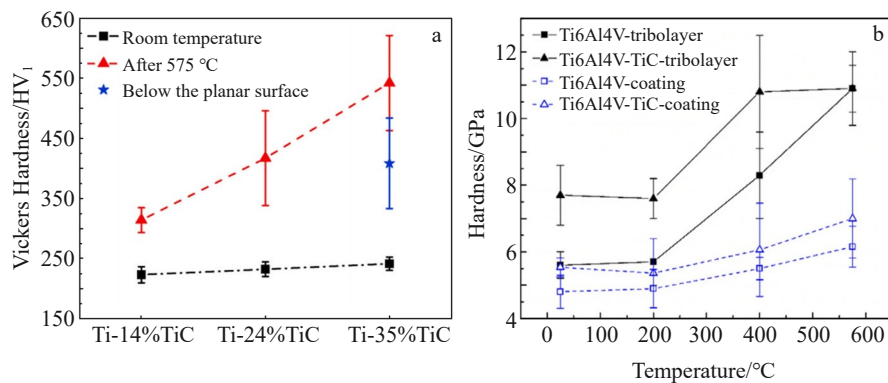


图 15 摩擦磨损试验后钛基复合涂层的表面硬度

Fig.15 Surface Vickers hardness of Ti/TiC^[92] (a) and Ti6Al4V/TiC^[94] (b) coatings after wear experiment

涂层耐磨性随 WC-17Co 含量增加而提高,研究发现复合涂层的磨损高度依赖硬质相的形貌,因上述金属源流(图 16)的产生而使得 WC-17Co 周围的金属被去除而突出表面并不断刮擦对磨副材料,促进了摩擦层的形成。Alidokht 等^[49]制备的 Ti/33.4vol%TiC 涂层较 Ti/13.8vol%

TiC 涂层有更好的耐磨性,表现为摩擦膜形成的时间更短和摩擦膜的覆盖面积更大,即在初期高摩擦系数阶段停留时间更短和保护范围更大。Xu 等^[52]研究发现 Ti/WC 复合涂层中摩擦应力会向涂层下方传递并促进超细晶层的形成,高 WC 含量对金属基体的强化作用及其较

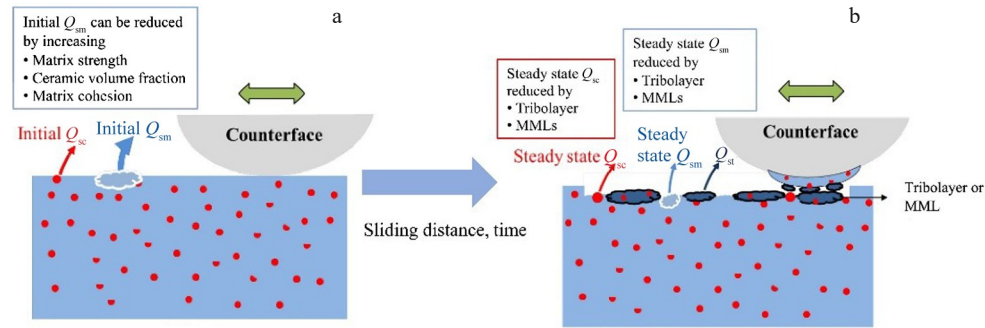


图 16 金属基复合材料在早期循环及较长循环时的源流示意图

Fig.16 Schematic diagrams of source flows of metal matrix composite at early cycles (a) and longer cycles (b) (Q_{sm} -metallic source flow; Q_{sc} -ceramic source flow; Q_{st} -tribolayer source flow; MML-mechanically mixed layer)^[93]

高的承载能力都有助于有效减少塑性变形和裂纹扩展，该研究中最高含量的 WC 添加未引起涂层孔隙率的大幅提高并使得 Ti/44.1vol%WC 涂层的硬度远高于 Ti/30.1vol%WC 和 Ti/36.5vol%WC 涂层，是 Ti/44.1vol%WC 涂层耐磨性最好的重要原因。Munagala 等^[94]在高温摩擦试验后发现在摩擦热与应力传递的共同作用下，摩擦层下方存在再结晶区域，且复合涂层在摩擦层下的平均晶粒尺寸更高，这表明涂层抵抗亚表面变形的能力更强。Khun 等^[51]使用混有 10wt%~30wt% $Al_{70}Cr_{20}Fe_{10}$ 准晶的粉末原料制备了 Ti/ $Al_{70}Cr_{20}Fe_{10}$ 涂层，发现过量准晶的引入未能明显提高涂层硬度，反而增加了复合涂层中的微孔，最终使得耐磨性下降。Munagala 等^[93]制备了 Ti6Al4V/TiC 涂层，发现较低陶瓷含量的复合涂层其耐磨性受到摩擦载荷的显著影响，在较低压力作用下表现出良好的耐磨性，但在较高压力下无法形成保护性良好的摩擦膜使得磨损率大大提高，而高陶瓷含量的复合涂层在不同载荷下都表现出良好的耐磨性。

6 结果与展望

目前关于冷喷涂钛基涂层的工艺参数调控已有一定的研究基础，但是对于钛基复合涂层的研究总体上比较少。因为钛基材料冷喷涂的多孔特性，研究主要集中在调控强化相在粉末原料中的含量，旨在提高钛基材料的塑性变形以得到致密、耐磨性能良好的复合涂层。基于现有国内外关于冷喷涂钛基复合涂层的研究，认为有以下几个方面仍值得深入探讨：

1) 钛基复合涂层中基体粉末只有 CP-Ti 与 Ti6Al4V，关于其他牌号钛合金的研究有待开展，强化相的添加主要是陶瓷，其他类型强化相的添加较少，且主要研究强化相含量对涂层微观结构与性能的影响，少有报道关于不同形貌、不同粒径颗粒之间组合和不同复合粉末制备方法之间沉积效果的区别。陶瓷与金属之间的键合并不明晰，对其深入研究有利于把握冷喷涂颗粒间真正的结合机制。

2) 钛基复合涂层后处理的研究主要集中在制备金属间化合物的热处理上，缺少冷喷涂技术与其他后处理方式的融合，如激光处理、热等静压、原位喷丸以及搅拌摩擦加工等以调控改善钛基复合涂层的微观组织及各类性能。

3) 如今冷喷涂钛基复合涂层的研究大都处于实验阶段，主要使用的是氮气喷涂，环境封闭，如何使冷喷涂钛基复合涂层的制备成本降低，例如使用压缩空气喷涂且能够在一些恶劣环境条件下仍能达到良好的沉积效果是值得研究的方向之一。为了实现冷喷涂技术的工业化，开发便携、抗干扰能力强的冷喷涂设备十分有价值。

参考文献 References

- [1] Peters M, Kumpfert J, Ward C H et al. *Advanced Engineering Materials*[J], 2003, 5(6): 419
- [2] Shao L, Li W S, Li D Y et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 960: 170584
- [3] Sidhu S S, Singh H, Gepreel M A H. *Materials Science and Engineering C*[J], 2021, 121: 111661
- [4] Niu Jingzhe(牛京喆), Sun Zhonggang(孙中刚), Chang Hui(常辉) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(5): 1697
- [5] Xie R Z, Lin N M, Zhou P et al. *Applied Surface Science*[J], 2018, 436: 467
- [6] Ying Yang(应扬), Li Lei(李磊), Zhao Bin(赵彬) et al. *Nonferrous Metal Materials and Engineering*(有色金属材料与工程)[J], 2019, 40(3): 49
- [7] He Jiayu(赫家禹), Wu Xiangqing(吴向清), Xie Faqin(谢发勤) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(7): 2424
- [8] Li Guangzhong(李广忠), Zhang Wenyan(张文彦), Han Jianye(韩建业) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(7): 1206
- [9] Cui Zhenduo(崔振铎), Zhu Jiaming(朱家明), Jiang Hui(姜辉) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2022, 58(7): 837
- [10] Xu Y X, Fu S, Lu H F et al. *Surface and Coatings Technology*[J],

- 2024, 478: 130496
- [11] Liu Jingang(刘金刚), Yang Jianhua(杨建花), Wang Gaosheng(王高升) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(8): 2907
- [12] Wang Yanfeng(王彦峰), Li Zhengxian(李争显), Du Jihong(杜继红) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(6): 1878
- [13] Ji Shouchang(姬寿长), Li Jinglong(李京龙), Wang Shaopeng(王少鹏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(11): 3956
- [14] Pawlak W, Kubiak K J, Wendler B G *et al. Tribology International*[J], 2015, 82: 400
- [15] Alkhimov A P, Kosarev V F, Papyrin A N. *Soviet Physics Doklady*[J], 1990, 35: 1047
- [16] Assadi H, Kreye H, Gärtner F *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 116: 382
- [17] Li W Y, Li C J, Liao H. *Applied Surface Science*[J], 2010, 256(16): 4953
- [18] Jenkins R, Aldwell B, Yin S *et al. Optics & Laser Technology*[J], 2019, 115: 251
- [19] Lee H, Shin H, Lee S *et al. Materials Letters*[J], 2008, 62(10): 1579
- [20] Yin S, Wang X, Suo X *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(14): 5105
- [21] Li W Y, Li C J, Liao H. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2006, 15(2): 206
- [22] Singh R, Kondás J, Bauer C *et al. Additive Manufacturing Letters*[J], 2022, 3: 100052
- [23] Yao H L, Hu X Z, Yi Z H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 422: 127557
- [24] Maledi N B, Oladijo O P, Botef I *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 318: 106
- [25] Huang C J, Chen T, Fu B L *et al. Additive Manufacturing*[J], 2024, 89: 104310
- [26] Li Wenya(李文亚), Zhang Zhengmao(张正茂), Xu Yaxin(徐雅欣) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2022, 58(1): 1
- [27] Chen C Y, Xie Y C, Yin S *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2023, 134: 234
- [28] Li W, Yang J, Zhang Z *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2025, 215(10): 11
- [29] Li W Y, Yang J W, Zhang Z M *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2025, 214: 11
- [30] Yin S, Fan N S, Huang C J *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2024, 170: 47
- [31] Yin S, Cavaliere P, Aldwell B *et al. Additive Manufacturing*[J], 2018, 21: 628
- [32] Xu Y X, Li W Y, Qu L Z *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 68: 172
- [33] Lima R S, Kucuk A, Berndt C C *et al. Journal of Materials Science Letters*[J], 2002, 21(21): 1687
- [34] Zhou Hongxia(周红霞), Li Chengxin(李成新), Li Changjiu(李长久) *et al. China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2020, 33(2): 1
- [35] Li Y W, Cao C C, Yin S. *Progress in Materials Science*[J], 2020, 110: 100633
- [36] Li W, Assadi H, Gaertner F *et al. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*[J], 2019, 44(2): 109
- [37] Zhou X, Mohanty P. *Electrochimica Acta*[J], 2012, 65: 134
- [38] Kumar A, Kant R, Singh H. *Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 425: 127727
- [39] Zeng G, Zahiri S H, Gulizia S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 826: 154014
- [40] Kusinski J, Kac S, Szwachta G *et al. TMS 2014 Supplemental Proceedings*[C]. San Diego: TMS, 2014: 1173
- [41] Huang Chunjie(黄春杰), Li Wenya(李文亚), Yu Min(余敏) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2013(4): 1
- [42] Alidokht S A, Yue S, Chromik R R. *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 357: 849
- [43] Aldwell B, Yin S, McDonnell K A *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 115: 10
- [44] Tan A W Y, Lek J Y, Sun W *et al. Composites Part B: Engineering*[J], 2020, 202: 108280
- [45] Yin S, Ekoi E J, Lupton T L *et al. Materials & Design*[J], 2017, 126: 305
- [46] Shikalov V S, Katanaeva D A, Vidyuk T M *et al. Journal of Composites Science*[J], 2023, 7(12): 500
- [47] Cavaliere P, Silvello A. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2015, 24(8): 1506
- [48] Guo X P, Chen J F, Yu H L *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 268: 9
- [49] Alidokht S A, Munagala V N V, Chromik R R. *Tribology Letters*[J], 2017, 65(3): 114
- [50] Munagala V N V, Chakrabarty R, Song J *et al. Surfaces and Interfaces*[J], 2021, 25: 101208
- [51] Khun N W, Li R T, Loke K *et al. Tribology Transactions*[J], 2015, 58(4): 616
- [52] Xu Y X, Ge J J, Li W Y. *Tribology International*[J], 2024, 192: 109218
- [53] Baiamonte L, Pulci G, Gisario A *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2021, 30(8): 2083
- [54] Kumar A, Singh H, Kant R. *Metals and Materials International*[J], 2022, 29(6): 1669
- [55] Cheng R H, Luo X T, Huang G S *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2021, 296: 130386
- [56] Li W Q, Zhou H X, Li X T *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 477: 130002
- [57] Wei Y K, Zhang W H, Zhang J *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 473
- [58] Huang C J, Yan X C, Li W Y *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 451: 56
- [59] Nikbakht R, Saadati M, Assadi H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 421: 127456

- [60] Ng C H, Yin S, Lupoi R *et al. Surfaces and Interfaces*[J], 2020, 20: 100515
- [61] Zeng G, Zahiri S H, Gulizia S *et al. Journal of Materials Research*[J], 2021, 36(18): 3679
- [62] Tang J R, Tariq N U H, Zhao Z P *et al. Acta Metallurgica Sinica*[J], 2022, 35(9): 1465
- [63] Assadi H, Gärtner F, Stoltenhoff T *et al. Acta Materialia*[J], 2003, 51(15): 4379
- [64] Assadi H, Gärtner F, Klassen T *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 162: 512
- [65] Li Wenya(李文亚), Li Changjiu(李长久), Wang Yuyue(王豫跃) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2005, 41(3): 282
- [66] Hassani-Gangaraj M, Veyssset D, Champagne V K *et al. Acta Materialia*[J], 2018, 158: 430
- [67] Hassani-Gangaraj M, Veyssset D, Nelson K A *et al. Scripta Materialia*[J], 2018, 145: 9
- [68] Hassani-Gangaraj M, Veyssset D, Champagne V K *et al. Scripta Materialia*[J], 2019, 162: 515
- [69] Li Y J, Wei Y K, Luo X T *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 40: 185
- [70] Liu T, Leazer J D, Brewer L N. *Acta Materialia*[J], 2019, 168: 13
- [71] Goldbaum D, Chromik R R, Yue S *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2011, 20(3): 486
- [72] Tamiyu A A, Sun Y, Nelson K A *et al. Acta Materialia*[J], 2021, 202: 159
- [73] Ge Yi(葛益), Luo Xiaotao(雒晓涛), Li Changjiu(李长久). *Surface Technology(表面技术)*[J], 2020, 49(7): 60
- [74] Li W Y, Zhang C, Wang H T *et al. Applied Surface Science*[J], 2007, 253(7): 3557
- [75] Kim K, Watanabe M, Kuroda S. *Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 204(14): 2175
- [76] Li W Y, Gao W. *Applied Surface Science*[J], 2009, 255(18): 7878
- [77] Bae G, Kumar S, Yoon S *et al. Acta Materialia*[J], 2009, 57(19): 5654
- [78] Yin S, He P J, Liao H L *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2014, 23(6): 984
- [79] Marrocco T, McCartney D G, Shipway P H *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2006, 15(2): 263
- [80] Li W Y, Zhang C, Guo X *et al. Applied Surface Science*[J], 2007, 254(2): 517
- [81] Zahiri S H, Antonio C I, Jahedi M. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2009, 209(2): 922
- [82] Aydin H, Alomair M, Wong W *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2017, 26(3): 360
- [83] Munagala V N V, Akinyi V, Vo P *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2018, 27(5): 827
- [84] Zheng H, Jaganandham K. *Journal of Heat Transfer*[J], 2014, 136(6): 061301
- [85] MacDonald D, Fernández R, Delloro F *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2017, 26(4): 598
- [86] Xu X Y, Nash P, Mangabhai D. *Journal of the Minerals Metals and Materials Society*[J], 2017, 69(4): 770
- [87] Xie X L, Yin S, Raoelison R N *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 86: 20
- [88] Kusinski J, Kac S, Kowalski K *et al. Archives of Metallurgy and Materials*[J], 2018, 63(2): 867
- [89] Imbriglio S I, Hassani-Gangaraj M, Veyssset D *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 361: 403
- [90] Bakshi S R, Singh V, Balani K *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202(21): 5162
- [91] Okimura N, Choi J, Nakayama W *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2020, 29(7): 1660
- [92] Koricherla M V, Torgerson T B, Alidokht S A *et al. Wear*[J], 2021, 476: 203746
- [93] Munagala V N V, Chromik R R. *Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 411: 126974
- [94] Munagala V N V, Torgerson T B, Scharf T W *et al. Wear*[J], 2019, 426–427: 357
- [95] Grigoriev S N, Okunkova A A, Sova A *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 268: 77
- [96] He L W, Hassani M. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2020, 29(7): 1565
- [97] Tan A W Y, Sun W, Bhowmik A *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 349(15): 303
- [98] Arcam A B. *Alloy Digest*[J], 2021, 70(1): 132
- [99] Li W Y, Cao C C, Wang G Q *et al. Science and Technology of Welding and Joining*[J], 2019, 24(5): 420
- [100] Liu Shun(刘顺), Luo Jie(罗杰), Chen Heng(陈衡) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2019, 48(11): 3621
- [101] Zhou H X. *Materials Science and Technology*[J], 2021, 37(2): 121
- [102] Wang Q, Spencer K, Biribilis N *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 205(1): 50
- [103] Lomo F N, Vargas-Uscategui A, King P C *et al. Journal of Manufacturing Processes*[J], 2023, 99: 12
- [104] Sova A, Kosarev V F, Papyrin A *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2011, 20(1): 285
- [105] Wong W, Vo P, Irissou E *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2013, 22(7): 1140
- [106] Morks M F, Zahiri S H, Lang J *et al. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2022, 118(11): 3869
- [107] Munagala V N V, Bessette S, Gauvin R *et al. Wear*[J], 2020, 450–451: 203268
- [108] Munagala V N V, Imbriglio S I, Chromik R R. *Materials Letters*[J], 2019, 244: 58
- [109] Ge Jiejie(葛洁洁), Xu Yaxin(徐雅欣), Li Wenya(李文亚). *Materials China(中国材料进展)*[J], 2024, 43(2): 96
- [110] Tang J, Saha G C, Richter P *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2018, 27(7): 1153
- [111] Chen X, Li C, Bai X *et al. Coatings*[J], 2021, 11(9): 1034
- [112] Kong L Y, Shen L, Lu B *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2010, 19(6): 1206

- [113] Nikbakht R, Assadi H, Jodoin B. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2020, 30(1–2): 119
- [114] Khun N W, Tan A W Y, Liu E. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2016, 25(4): 715
- [115] Zhang Y, Epshteyn Y, Chromik R R. *Tribology International*[J], 2018, 123: 296
- [116] Senyk S, Chodkiewicz A, Gocman K *et al. Materials*[J], 2022, 15(3): 14
- [117] Liu S W, Wang H P, Xu Q *et al. Nature Communications*[J], 2017, 8: 14027
- [118] Bhushan B. *Tribology Letters*[J], 1998, 4(1): 1
- [119] Yan Xiaoqing(闫小青), Xie Zhilong(谢志龙), Fan Baosheng(樊保圣) *et al. Tribology(摩擦学学报)*[J], 2011, 31(6): 587

Research Progress in Preparation of Titanium Matrix Composite Coatings by Cold Spraying: A Review

Xu Yaxin, Zou Han, Huang Chunjie, Li Wenya

(Shaanxi Key Laboratory of Friction Welding Technologies, State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Cold spraying has great advantages in preparation of oxidization-sensitive metallic coatings because of the lower heat input and almost no oxidation resulting from its low temperature process. Combined with the convenience of cold spraying in manufacturing particle reinforced composite coatings, titanium matrix composite coatings prepared by cold spraying can compensate for the shortcomings of poor wear resistance of pure titanium or titanium alloys. In addition, one can also get the functional coatings besides the structural coatings. According to the existing research reports, the deposition behaviors and mechanisms of cold-sprayed titanium matrix composite coatings were summarized. By analyzing the porosity and deposition efficiency, the effect of reinforcement on the microstructure of the cold-sprayed titanium matrix composite coatings was explained. The mechanism of reinforcement on mechanical and wear performance of titanium matrix composite coatings were revealed. Finally, the future application of cold-sprayed titanium matrix composite coatings is prospected, and several promising directions are listed.

Key words: cold spraying; titanium matrix composite coating; coating bonding mechanism; coating microstructure evolution; coating property

Corresponding author: Xu Yaxin, Ph. D., Associate Professor, Shaanxi Key Laboratory of Friction Welding Technologies, State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88492642, E-mail: xu.yaxin@nwpu.edu.cn