

镍含量对激光熔覆镍钛合金涂层组织与性能的影响

丰玉强, 杜泽旭, 胡正飞*

同济大学材料科学与工程学院上海市金属功能材料开发应用重点实验室, 上海 201804

摘要 镍钛合金 55NiTi 粉末与纯 Ni 粉末混合, 通过激光熔覆的方法, 在 316L 不锈钢基体上制备了熔覆涂层, 借助 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜及能谱仪对涂层组织结构进行了分析, 并对比了混合粉末制备的涂层与 55NiTi 合金粉末涂层的耐磨及耐腐蚀性能。结果表明, Ni 的添加使 55NiTi 涂层的组织更加致密, 晶粒尺寸更小, 表面硬度可达 830 HV, 提高了约 7%, 摩擦磨损实验中的失重减少了约 10%, 摩擦系数也更小。使用电化学工作站研究了涂层的耐腐蚀性能, Ni 的添加使涂层的自腐蚀电流和腐蚀速度降低了 50% 以上, 耐腐蚀性能得到了显著的提高。

关键词 激光技术; 镍钛合金; 微观组织; 耐磨性能; 耐腐蚀性能

中图分类号 TN249; TG146.1+5; TG146.2+3

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202249.0802022

1 引言

NiTi 记忆合金具有形状记忆的特性和超弹性, 被广泛应用于航空航天、航海、军事、生物医学等领域。常见的记忆合金制品有天线、管道接头、血管支架、眼镜架和正畸牙弓丝等^[1-4]。同时, 记忆合金因为结构稳定性欠佳, 不适用于精密机械加工和承重工况^[5]。根据 Ni-Ti 二元相图, 当温度超过 630 °C 时, 镍钛合金 55NiTi 能够继续溶解更多的 Ni。当温度超过 1050 °C 时, 通过固溶处理可以得到 Ni 的质量分数为 60% 的镍钛合金 (俗称 60NiTi), 其也拥有 CsCl 型 B2 立方晶体结构^[6-7]。研究发现, 60NiTi 比 55NiTi 具有更优异的力学性能 (如抗冲击性及抗过载能力) 和更强的耐腐蚀性能, 进一步拓宽了镍钛合金的应用领域, 如作为新型轴承材料应用在航空航天推力发动机中^[6,8-9]。传统的镍钛合金的成形方式, 如锻造、机械加工等成本高昂, 且镍钛合金在加工过程中会出现加工硬化、回弹效应等, 这给精密加工带来了许多挑战^[10-11]。增材制造 (Additive Manufacturing) 技术的发展给复杂形貌零部件的加工和高价值零件的修复提供了新的路径^[12-13]。利用激光熔覆技术制备的镍钛合金涂层具有厚度可控、组织均匀且致密的优点, 且能与基体

形成良好的冶金结合, 被逐渐应用于汽车、海洋船舶、石油机械和工程设备等领域^[10-14-17]。60NiTi 合金粉末是定制化产品, 生产成本低。本文将 55NiTi 合金粉末与纯 Ni 粉末混合 (其中镍的质量分数为 60%, 钛的质量分数为 40%), 以取代 60NiTi 合金粉末作为原材料来制备涂层。因为 55NiTi 合金粉末和纯镍粉末都是标准化的粉末产品, 生产成本低且采购容易, 大大降低了涂层制备的成本, 此混合粉末在文中称为 55NiTi+5Ni。在此之前, Fu 等^[18]研究了 Cu 的添加对 55NiTi 合金熔覆层性能的影响, 发现其表面硬度提高了将近 100%, 同时摩擦磨损实验中的失重减少了 50%。Lepule 等^[19]在 55NiTi 合金中添加了 ZrO₂ 以制备熔覆涂层, 提高了其耐腐蚀性能。Vokoun 等^[20]在 55NiTi 涂层中添加了 Al₂O₃ 和 Pt, 使其马氏体转变温度提高了约 14 °C。Han 等^[21]通过研究发现, Cr 的添加有助于提高镍钛涂层的硬度, 但随着 Cr 含量的提高, 涂层的硬度和耐磨性能呈现下降的趋势。Su 等^[22]研究发现, 适量 Si 元素的添加也能够提高 55NiTi 涂层的硬度和耐磨性能。然而, 目前关于 Ni 本身作为添加物对 55NiTi 涂层的影响还未有深入的研究。本文通过在 316L 不锈钢基体上激光熔覆制备 55NiTi+5Ni 涂层, 研究了 Ni 的添加对 55NiTi 涂层微观组织结

收稿日期: 2021-10-11; 修回日期: 2021-10-28; 录用日期: 2021-12-06

基金项目: 国家自然科学基金 (51971163)

通信作者: *huzhengf@tongji.edu.cn

构、物相构成以及耐磨耐腐蚀性能的影响。

2 实验材料及方法

2.1 实验材料

实验的基体材料为 316L 不锈钢,其尺寸为 $10\text{ cm}\times 10\text{ cm}\times 1\text{ cm}$,化学成分如表 1 所示。基体表面采用打磨抛光的方式去除污渍及氧化物,之后浸泡在丙酮溶液中进行超声波清洗,干燥后待用。实验用的纯 Ni 粉末和 55NiTi 合金粉末均采购自江

苏威拉里新材料科技有限公司,为球形粉末,粒度为 $53\sim 106\ \mu\text{m}$ 。其化学成分如表 2 所示,形貌如图 1 所示,其中 SEM 为扫描电子显微镜。55NiTi+5Ni 混合粉末由 55NiTi 合金粉末与纯 Ni 粉末按照 8:1 的质量比混合,重新混合后粉末中镍的质量分数为 60%,钛的质量分数为 40%,然后在行星式球磨机中以 250 r/min 的速度球磨 8 h。在激光熔覆实验前,所有粉末均会在真空干燥炉中 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下干燥 1 h,以去除水分。

表 1 316L 不锈钢的化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions of 316L stainless steel (mass fraction, %)

| Element | Fe | Cr | Ni | Mo | Mn | Si | P | C | S |
|---------|------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Value | Bal. | 16.320 | 10.120 | 2.040 | 0.920 | 0.340 | 0.026 | 0.016 | 0.015 |

表 2 纯 Ni 粉末和 55NiTi 合金粉末的化学成分(质量分数,%)

Table 2 Chemical compositions of pure Ni and 55NiTi alloy powders (mass fraction, %)

| Powder | Ni | Ti | Fe | Nb | Co | C | Si | O |
|---------|--------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Pure Ni | Bal. | - | 0.003 | - | 0.020 | 0.020 | 0.003 | 0.006 |
| 55NiTi | 56.460 | Bal. | 0.005 | 0.010 | 0.005 | 0.005 | - | 0.037 |

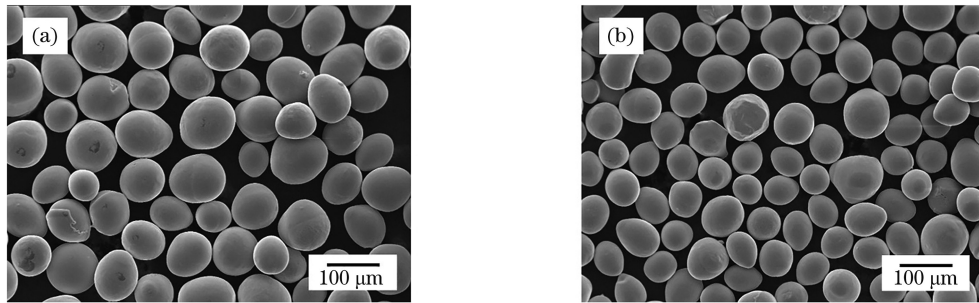


图 1 粉末原材料的 SEM 形貌图。(a)纯镍粉末;(b)镍钛合金粉末

Fig. 1 SEM morphologies of original powders. (a) Pure Ni powder; (b) NiTi alloy powder

2.2 激光熔覆过程

图 2 为激光熔覆设备示意图,实验中使用输出波长为 1080 nm 的 IPG YLS-10000 高功率光纤激光器,激光的光斑直径设定为 7.2 mm ,聚焦长度固定为 10 mm 。多道熔覆时的偏移量控制为 4 mm ,

与之对应的搭接率约为 55%。熔覆过程中涉及的实验参数如表 3 所示。激光头的运动由 FANUC R-30iA 六轴联动机械手臂来实现,使用 DPSF-2H 送粉器采用同轴送粉方式。熔覆过程中采用纯度(体积分数)为 99.9% 的氩气作为保护气体和送粉

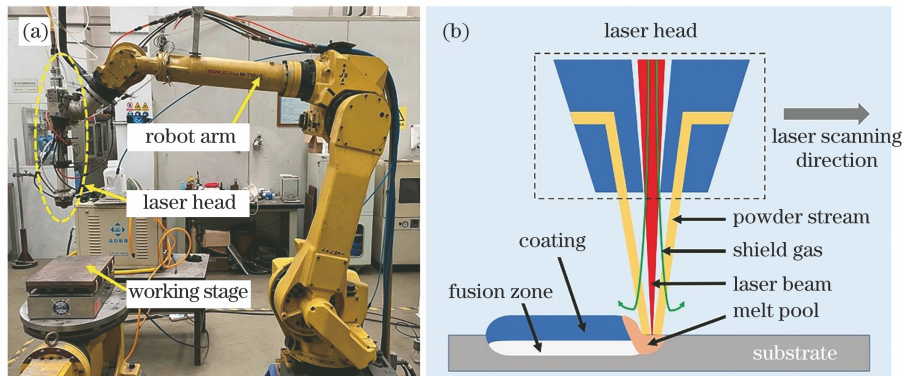


图 2 IPG YLS-10000 激光熔覆设备。(a)激光器及工作台;(b)激光熔覆过程示意图

Fig. 2 IPG YLS-10000 laser cladding equipment. (a) Laser and working stage; (b) schematic of laser cladding process

表 3 激光熔覆工艺参数

Table 3 Process parameters for laser cladding

| Parameter | Value |
|---|-------|
| Laser power /kW | 2.0 |
| Scanning speed /($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) | 2.0 |
| Laser beam spot diameter /mm | 7.2 |
| Working distance /mm | 10 |
| Overlap ratio /% | 55 |
| Powder feed rate /($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$) | 50 |
| Carrier gas flow rate /($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) | 8 |
| Shielding gas flow rate /($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) | 5 |

气体,其流量分别设定为 5 L/min 和 8 L/min。为了减少基板内应力导致的开裂,316L 基板在熔覆前被置于 CT-946A 型加热平台上加热至 200 °C。

2.3 激光熔覆涂层的表征及性能测试

在基板上完成激光熔覆涂层的制备后,使用线切割设备沿着垂直于激光扫描方向切取样品。用于物相分析和微观结构观察的样品尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm,经镶嵌、打磨、抛光后,用体积比为 1:4:5 的 HF+HNO₃+H₂O 混合溶液对其进行腐蚀,然后采用 OLYMPUS GX51 显微镜观察涂层形貌。涂层微观组织结构和元素分布的分析采用配备 OXFORD Ultim Extreme 能谱仪(EDS)的扫描电子显微镜 COXEM EM-30 进行观察。涂层的物相分析使用了德国 Bruker D8 型 X 射线衍射仪(XRD,

Cu 靶, K α 射线,电压为 40 kV,电流为 40 mA)进行分析。同时对涂层的硬度和耐磨耐腐蚀性能进行了测试,其中硬度测试使用的是华银 HVS-1000A 维氏硬度计,载荷为 1.961 N,加载时间为 15 s。摩擦磨损实验的样品为尺寸为 30 mm×30 mm×10 mm 的方块,使用的是图 3 所示的兰州中科凯华 HT-1000 型高温摩擦磨损试验机,摩擦方式为室温下干式球盘滑动摩擦,选取直径为 0.5 cm 的 Si₃N₄ 陶瓷球,载荷为 15 N,球磨转速为 224 r/min。电化学实验使用的是传统的三电极系统,熔覆样品作为工作电极,饱和甘汞电极作为参比电极,铂电极作为辅助电极,采用图 4(a)所示的 Gamry Reference 600+

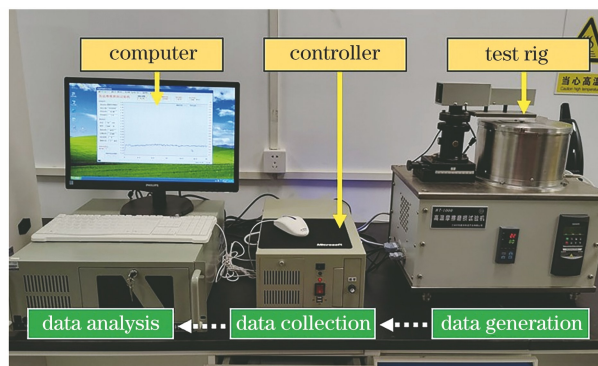


图 3 摩擦磨损测试仪

Fig. 3 Friction and wear tester

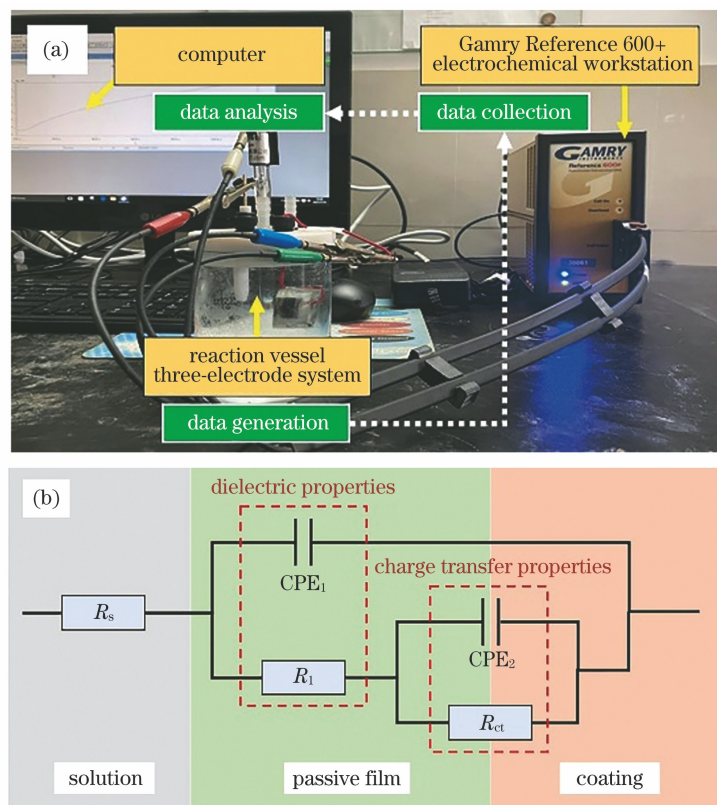


图 4 耐腐蚀性能测试。(a) Gamry 电化学工作站; (b) 等效电路图

Fig. 4 Corrosion resistance test. (a) Gamry electrochemical workstation; (b) equivalent electric circuit diagram

电化学工作站, 电位扫描速度为 0.1 mV/s , 样品暴露在溶液中的工作面积为 1 cm^2 ($10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$), 电解液为自然充气的质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液。其中样品的动电位极化曲线由 Gamry 工作站自带的分析软件 Gamry Echem Analyst 直接采集, 通过图 4(b) 所示的等效电路来研究涂层电化学腐蚀过程中的交流阻抗谱。在等效电路图中, CPE_1 和 CPE_2 是恒相位元件, 分别用来代替腐蚀产物层的电容和双电层电容, 引入恒相位元件是为了弱化涂层表面的不均匀对腐蚀性能的影响^[23]。此外, R_s 代表溶液电阻, R_1 代表钝化膜电阻, R_{ct} 为电化学反应过程中的电荷转移电阻。

3 结果与讨论

3.1 熔覆层的形貌和物相组成

图 5(a) 为 $55\text{NiTi} + 5\text{Ni}$ 混合粉末熔覆制备的涂层的表面形貌图, 熔覆轨迹清晰, 无明显裂纹, 并

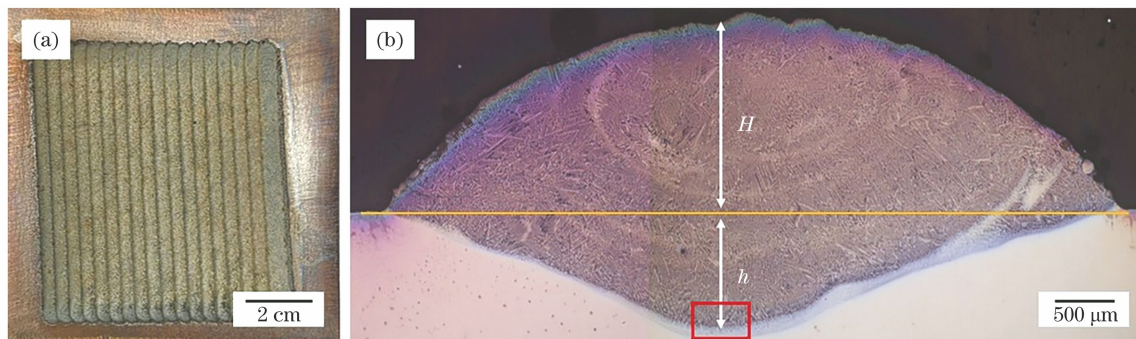


图 5 激光熔覆样品形貌图。(a) 涂层表面形貌图; (b) 横截面金相图

Fig. 5 Morphologies of laser cladding sample. (a) Morphology of coating surface; (b) cross-sectional metallographic image

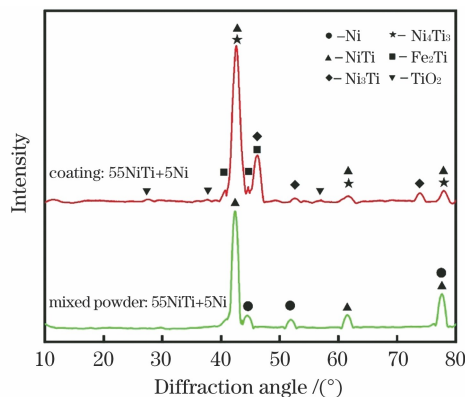


图 6 涂层与原材料混合粉末的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of coating and mixed powder

表 4 熔覆层稀释率的计算结果

Table 4 Calculation results of dilution rates of cladding layers

| Cladding layer | $h / \mu\text{m}$ | $H / \mu\text{m}$ | Dilution rate |
|----------------|-------------------|-------------------|---------------|
| 55NiTi | 1140 | 1436 | 0.44 |
| 55NiTi + 5 Ni | 955 | 1660 | 0.36 |

且多道搭接处光滑无毛刺。图 5(b) 是单道熔覆层的横截面形貌图, 其中 h 为基材的熔深, H 为熔覆层高度。熔覆层内未发现裂纹、气孔等明显缺陷, 同时熔覆层与基体之间的界面熔合线平整连续, 说明熔覆层与基体形成了良好的冶金结合。图 6 是制备的熔覆层和混合粉末原材料的 XRD 图谱, 熔覆层中的主要物相为 NiTi 、 Ni_3Ti 和 Fe_2Ti 。除此之外还有少量 Ni_4Ti_3 , 其是在快速冷却凝固的过程中, 从 NiTi 母相中析出的非稳态相, 其衍射峰与 NiTi 相基本重叠, 在冷却的过程中部分 Ni_4Ti_3 最终会转化为稳态的 Ni_3Ti 相 ($\text{Ni}_4\text{Ti}_3 \rightarrow \text{Ni}_3\text{Ti}_2 \rightarrow \text{Ni}_3\text{Ti}$)^[5,24]。 Fe_2Ti 的形成源自基体中向上扩散的 Fe 与熔覆层中 Ti 原子的结合, 也因此可以判断, 其主要存在于熔覆层的底部区域。与之相反, TiO_2 则更多地出现在涂层的顶部区域。表 4 是两种涂层稀释率的计算结果, $55\text{NiTi} + 5\text{Ni}$ 涂层的稀释率为 0.36 , Ni 的添加使得涂层稀释率降低了将近 20% 。

3.2 熔覆层的微观组织分析

图 7(a) 是图 5(b) 中方框标出区域的放大图, 展示了熔覆层与基体结合区的微观组织形貌, 可以清晰地分辨出结合区由三部分组成, 分别是熔覆区、过渡区和基体^[25]。图 7(b) 是结合区的 EDS 线扫图, 可以看出元素的过渡为连续渐进式的, 证明熔覆层与基体形成了稳固的冶金结合, 过渡区的厚度约为 $40 \mu\text{m}$ 。激光熔覆是一个快速升温并冷却的过程, 基体表面会迅速被加热到熔融状态, 随着激光束的向前移动, 熔覆后的区域则迅速冷却, 形成细小致密的微观组织。在冷却凝固的过程中, 熔池上下部位的温差很大, 固液交界处会出现成分过冷的现象^[26-27]。熔覆层中的凝固过程主要由熔池中的温度梯度和凝固速率决定, 熔池底部的温度梯度很大, 凝固速率快, 晶粒来不及长大, 因此凝固组织最初以平面晶的形态生长。在固液界面向上推进的过程中, 温度梯度逐渐减小, 凝固速率也随之减缓, 晶粒有足

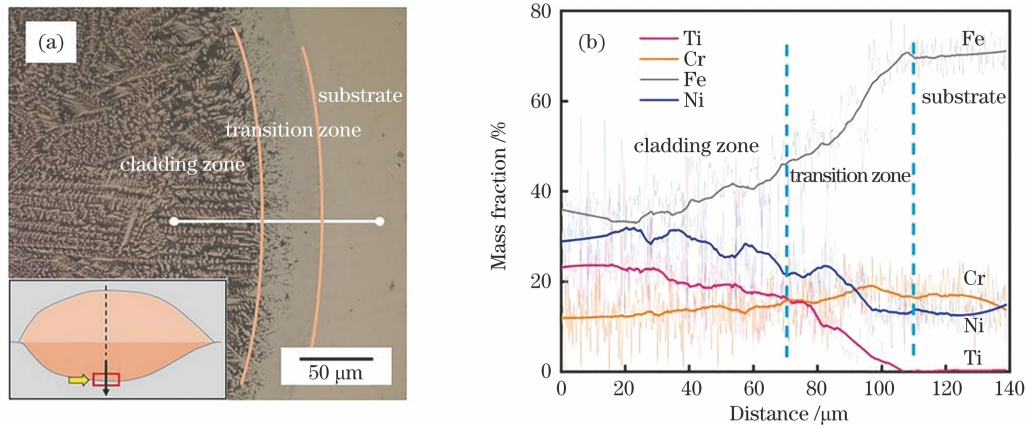


图 7 熔覆层结合区的微观形貌。(a)结合区的金相图;(b)结合区的 EDS 线扫结果

Fig. 7 Morphologies of bonding area of cladding layer. (a) Metallographic image of bonding area; (b) EDS line scanning results of bonding area

够的时间长大,同时也从平面晶快速向树枝晶转变。此外,在从下向上凝固的过程中,晶粒的生长方向也开始变得杂乱无章,主要是由于涂层底部到顶部的散热方式发生了改变且形核质点增多^[28]。同时,在凝固过程中,液态金属表面的张力也会引起熔池内的对流和搅拌现象,因此部分晶粒会倾斜生长,形成不同角度的枝晶^[29]。

根据涂层不同位置的金相图,用 Image-Pro Plus 软件计算出枝晶组织的平均尺寸,结果如图 8 所示。可以看出,添加 Ni 对原涂层中枝晶的生长有抑制作用,使得新涂层里上、中、下各个位置的枝晶尺寸都略小于原涂层。Ni 的添加使熔池中形成了富镍的环境,能够促进 Ni_3Ti 相的析出,同时熔覆过程中产生的非稳态相 Ni_4Ti_3 最终也会在冷却过程中分解成 Ni_3Ti 稳态相。因此, Ni_3Ti 在母相中的比例得到显著提高。在凝固的过程中, Ni_3Ti 第二相同样可作为晶胚来形核,这就导致了 55NiTi+5Ni 涂层中有更多更密集的晶胚。在同样的制备参数下,外界输入的能量相同,更多的晶胚意味着单个晶胚在形核长大的过程中吸收的能量小于之前的涂层,因此拖累了晶体的形核和长大,最终导致混合粉末涂层中的晶粒尺寸小于原涂层。图 9 是熔覆层微观组织的 SEM 图,主要由鱼骨状树枝晶、晶间组织以及片层状的共晶组织构成,分别对其作 EDS 点扫描来研究其成分。根据表 5 所示的 EDS 点扫描结果可以判断,树枝晶以 NiTi 相为主,晶间组织为 Ni_3Ti 相,片层状组织是 Ni_3Ti 和 NiTi 在冷却凝固过程中形成的共晶组织。根据 Ni-Ti 二元合金相图可知^[7], Ni_3Ti 的熔点为 1380 °C, $NiTi$ 的熔点为 1310 °C,因此,在冷却的过程中,先析出 Ni_3Ti 相,再析出熔点较低的 NiTi 相,当温度进一步降至

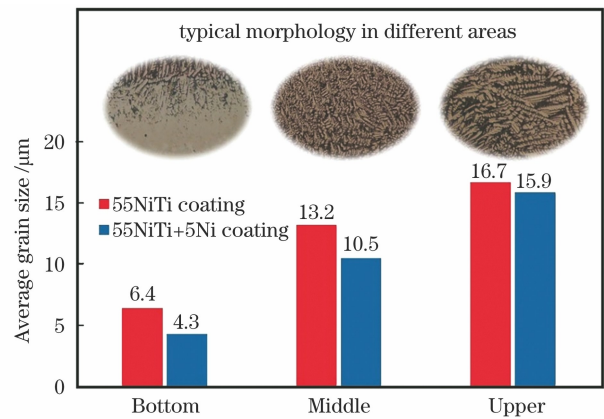


图 8 涂层不同位置处枝晶的平均晶粒尺寸

Fig. 8 Average grain sizes of dendrites in different coating areas

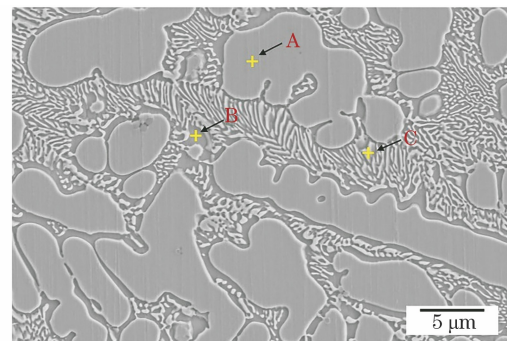


图 9 熔覆层的 SEM 图

Fig. 9 SEM image of cladding layer

1118 °C 时,会在液相中发生共晶反应 $L \rightarrow Ni_3Ti + NiTi$ (L 为液相),生成图 9 所示的片层状结构。同时,结合图 7(b)和表 5 中 A 点的 EDS 点扫描结果发现,在 NiTi 相中还存在少量从基体中扩散来的 Fe 原子,研究表明这些 Fe 原子是以固溶形态存在于 NiTi 相中。Fe 原子和 Ni 原子有相近的原子半径和电荷量,因此它能够部分替换 NiTi 相 B2 结构

表 5 图 9 中不同区域的 EDS 扫描结果

Table 5 EDS scanning results of different regions marked in Fig. 9

| Coating | Region | Atomic fraction of Ni / % | Atomic fraction of Ti / % | Atomic fraction of Fe / % | Atomic fraction of Cr / % | Major Phase |
|------------|--------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 55NiTi+5Ni | A | 33.48 | 31.43 | 22.99 | 12.10 | NiTi |
| | B | 63.17 | 22.93 | 11.45 | 2.45 | Ni ₃ Ti |
| | C | 44.26 | 36.24 | 16.73 | 2.77 | Ni ₃ Ti + NiTi |

中原 Ni 原子的位置,稳定存在于 NiTi 相中^[30]。

将涂层组织的 EDS 扫描结果与微观晶粒形貌及宏观结构相结合,可以更好地理解涂层中的物相分布及构成。如图 10 所示,从下往上依次是基体、过渡区、熔覆区和涂层表面区域;对应的晶粒是熔池底部的平面晶,过渡区的柱状晶,越往上凝固的速率就越低,超过临界点后则都以树枝晶的形态析出。从物相组成的角度来看,熔覆层主要

由 NiTi 相和 Ni₃Ti 相组成,Fe₂Ti 主要聚集在过渡区与基体的交界处,这是基体中的 Fe 元素在熔池中扩散到母相中形成的;而 XRD 测出的少量 TiO₂ 相则主要聚集在涂层表面,形成原因是在激光束前进后,保护气体随之向前移动,在激光束后面的涂层表面区域,温度较高且没有保护气体的存在,当凝固到涂层表面时,会有少量的 Ti 被氧化,生产 TiO₂。

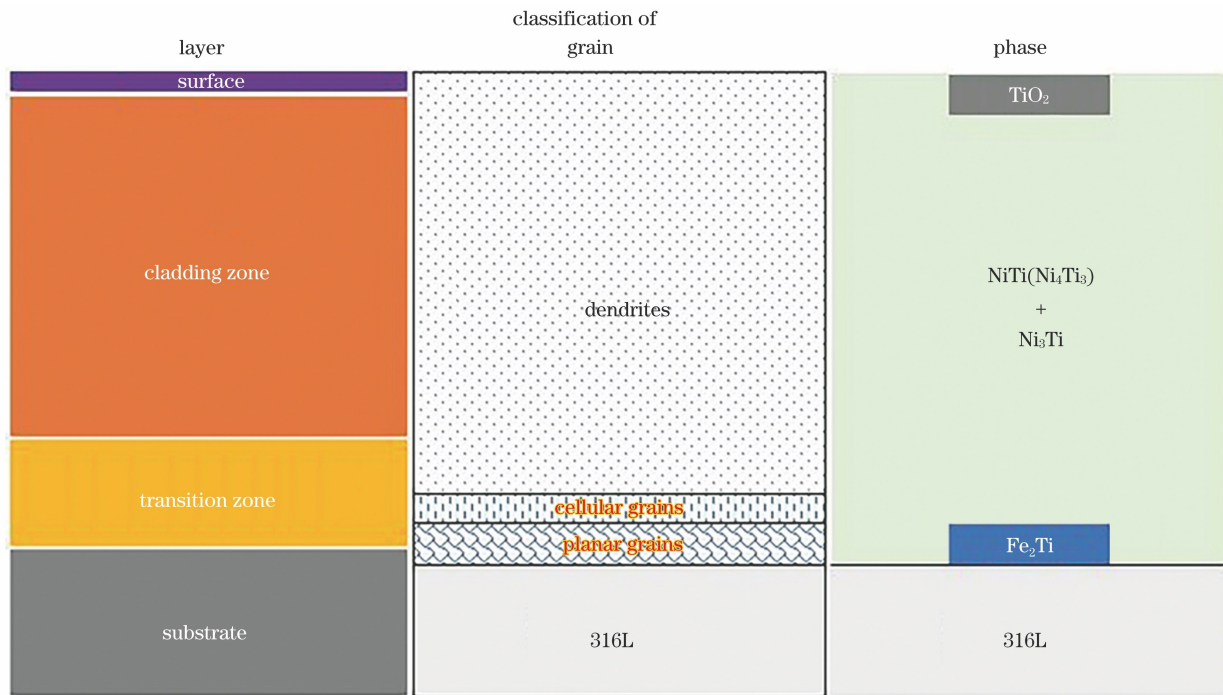


图 10 涂层结构示意图

Fig. 10 Structural diagram of coating

3.3 熔覆层硬度研究

图 11 所示为 55NiTi 和 55NiTi+5Ni 熔覆层沿着涂层厚度方向从上至下的硬度分布曲线。硬度分布曲线的走势与图 7 中观察到的微观结构相对应,可以清楚地分辨出较高硬度的熔覆区、硬度有明显下降趋势的过渡区以及硬度稳定的基体区。55NiTi+5Ni 熔覆区的平均硬度达到 831.3 HV,而 55NiTi 熔覆区的平均硬度为 775.5 HV,镍的添加使熔覆区的硬度提高了约 7.2%。即便与 60NiTi 合金材料的硬度相比,55NiTi+5Ni 混合粉末涂层的硬度

也有了显著的提升^[8]。硬度提高的主要原因有三个方面,首先单质镍粉末的添加形成了富镍环境,提高了 NiTi 母相中析出的 Ni₃Ti 的比例,分布在母相中的 Ni₃Ti 在位错移动时起到了钉扎的作用,阻碍了位错的运动,提高了涂层抗变形的能力,起到了第二相强化的作用;其次,如图 8 所示,相同区域中 55NiTi+5Ni 涂层的晶粒尺寸比 55NiTi 涂层中的平均缩小了约 20%,晶粒越细意味着受到外力时塑性变形可以分散在更多的晶粒内进行,同时晶界面积也越大,不利于裂纹的扩散,起到了细晶强化的作

用;另一方面,由 EDS 点扫描结果可知,基体中的 Fe 和 Cr 原子扩散到熔覆层中,部分固溶于 NiTi 和 Ni₃Ti 中,造成晶格畸变,增大了位错运动的阻力,使滑移难以进行,起到了固溶强化的作用。

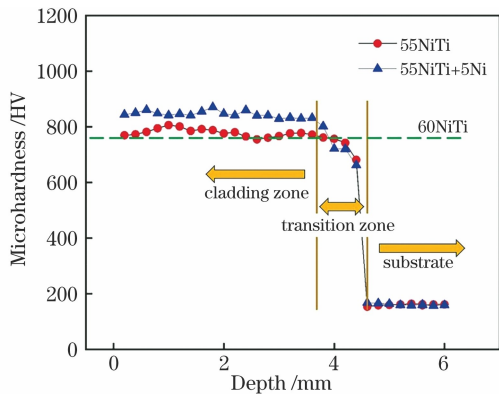


图 11 熔覆层的显微硬度随深度的变化

Fig. 11 Microhardness of cladding layer versus depth

3.4 熔覆层的耐磨性能研究

图 12 所示为 55NiTi+5Ni 和 55NiTi 熔覆涂层及 316L 不锈钢基体的摩擦系数随磨损时间变化的曲线,可以看出,在初始磨合阶段,随着时间的推移,两种涂层的摩擦系数的上下波动幅度较大。结合图 10 所示的涂层结构可知,此阶段主要是涂层表面的 TiO₂ 与磨球发生摩擦, TiO₂ 在涂层表面覆盖不均匀,导致了表层耐磨性的差异。在约 5 min 后涂层的摩擦系数趋于平稳,之后仅呈现小范围内周期

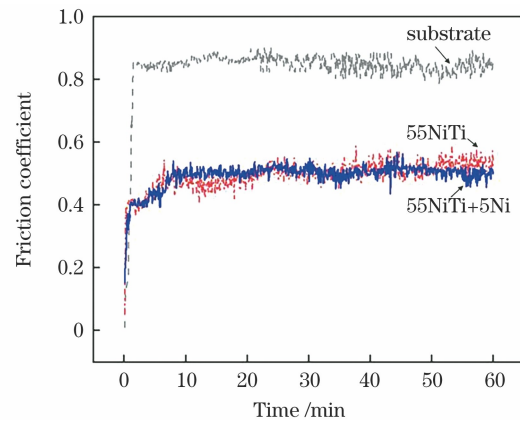


图 12 熔覆层的摩擦系数随时间的变化

Fig. 12 Friction coefficient of cladding layer versus time

性的波动,说明样品表面此时已经进入稳定的磨损阶段。此时,以 NiTi 相和 Ni₃Ti 相为主的熔覆层抵抗磨球摩擦, Ni₃Ti 的大量析出起到了第二相强化的作用,直至磨损实验结束,摩擦系数未有明显变化。表 6 记录了测得的摩擦系数和实验前后的失重结果,可以看出,55NiTi+5Ni 涂层的摩擦系数和失重都略低于 55NiTi 涂层,这归功于单质镍粉末混合带来的更加致密的组织结构以及更高的表面硬度。然而,相较于基体,熔覆涂层的表面耐磨性能得到显著提高,55NiTi+5Ni 涂层的摩擦失重仅为 10.7 mg,不足基体失重 23.1 mg 的一半,同时摩擦系数仅为基体的 61.4% 左右。

表 6 熔覆涂层与基体的摩擦系数和磨损失重

Table 6 Friction coefficients and wear mass losses of coatings and substrate

| Material | Mass before friction /g | Mass after friction /g | Wear mass loss /mg | Friction coefficient |
|----------------------|-------------------------|------------------------|--------------------|----------------------|
| Substrate | 78.9182 | 77.8951 | 23.1 | 0.801 |
| 55NiTi coating | 80.7855 | 80.7736 | 11.9 | 0.517 |
| 55NiTi + 5Ni coating | 79.5127 | 79.5020 | 10.7 | 0.492 |

为了进一步分析涂层和基体的磨损机理,图 13 给出了摩擦磨损实验后样品表面形貌 SEM 图,其中双向箭头标出了滑动摩擦方向。图 13(a)是不锈钢基体材料摩擦后的形貌图,可以清楚地观察到基

体表面有大范围的塑性变形和疲劳剥落。基体的硬度较低,仅有约 160 HV,而磨球材质为 Si₃N₄,其硬度达到 1300~1500 HV,载荷工况下与基体相互摩擦时,会使基体表面发生严重的塑性变形,形成

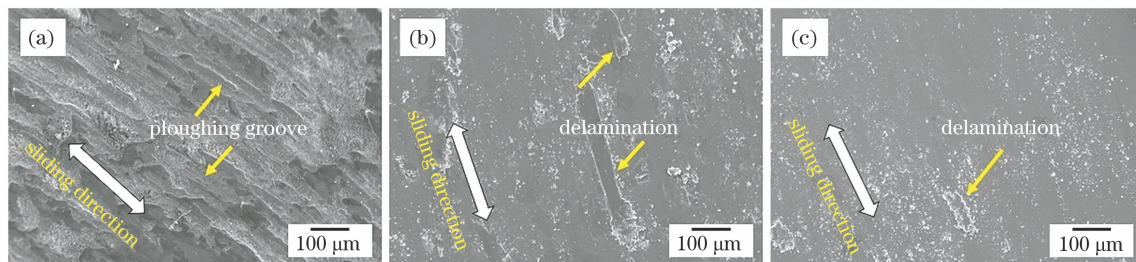


图 13 摩擦磨损实验后的样品表面形貌。(a)316L 基体;(b)55NiTi 涂层;(c)55NiTi + 5Ni 涂层

Fig. 13 Surface morphologies of samples after friction and wear test. (a) 316L substrate; (b) 55NiTi coating; (c) 55NiTi + 5Ni coating

图 13(a)所示的犁沟特征,同时磨损过程中产生的碎屑,经摩擦力往复作用,又会加重磨损,导致磨粒磨损的产生。图 13(b)、(c)所示为涂层摩擦后的形貌图,相比于基体,磨痕窄且浅,虽然伴随少量的碎屑,但没有发生明显的剥落和塑性变形。涂层的优异性能与其微观结构和相组成紧密相关,大量的 Ni_3Ti 分布在 NiTi 枝晶间,作为第二相起到了强化的作用,同时,激光熔覆后的快速冷却过程能抑制晶粒的生长,起到细晶强化的作用。晶粒尺寸减小,晶界面积增加,抵御塑性变形的能力得到提高,涂层不易剥落。由此可见,涂层的磨损机制是以分层磨损为主导,同时伴随少量的磨粒磨损。

3.5 熔覆层的耐腐蚀性能研究

采用 Gamry 电化学工作站对熔覆层的耐腐蚀性能进行研究,图 14 所示是两种涂层和基体在 NaCl 溶液中的极化曲线图,其中纵坐标为相对饱和甘汞电极(SCE)的腐蚀电压,横坐标 i 为腐蚀电流密度。可以观察到三种样品的表面都发生了钝化现象,但涂层的钝化区间要比基体更宽,同时腐蚀电压要比基体小,这主要是不同的钝化机理造成的。众所周知,不锈钢表面主要是 Cr 元素形成的氧化膜,阻隔了基体与溶液的反应,因为 Cr 有较低的电势 (-0.74 V);然而,熔覆涂层表面的钝化膜主要是 Ti 元素导致的,其拥有比 Cr 更低的电势 (-1.63 V),而且形成的氧化钛钝化膜有自愈功能^[31-33]。为了进一步研究熔覆涂层和基体的动态腐蚀特性,对其极化曲线进行 Tafel 拟合,结果如表 7 所示,其中单位 mpy 表示 milli-inch per year, $1 \text{ mpy} = 25.4 \times 10^{-3} \text{ mm/a}$ 。腐蚀电位 E_{corr} 表示的是材料热力学腐蚀倾向,数值越大代表合金腐蚀倾向相对越小^[28,34],自腐蚀电流

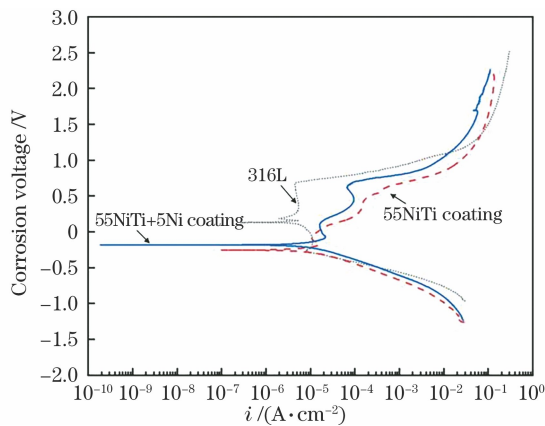


图 14 熔覆涂层和基体的电化学极化曲线

Fig. 14 Electrochemical polarization curves of coatings and substrate

表 7 熔覆涂层与基体的极化曲线的 Tafel 拟合结果

Table 7 Tafel fitting results of polarization curves of coatings and substrate

| Material | E_{corr}/V | $I_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$ | Corrosion rate /mpy |
|----------------------|----------------------------|--|---------------------|
| Substrate | 0.16 | 51.65 | 27.32 |
| 55NiTi coating | -0.24 | 9.20 | 5.45 |
| 55NiTi + 5Ni coating | -0.19 | 4.36 | 1.97 |

密度 I_{corr} 和腐蚀速率直观地体现了材料抗腐蚀性能的好坏,数值越小,腐蚀越慢,即更耐腐蚀。55NiTi+5Ni 涂层的自腐蚀电流为 $4.36 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,不到 55NiTi 涂层自腐蚀电流密度 $9.20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的一半,腐蚀速率也远小于 55NiTi 涂层,说明 Ni 的添加能有效地提高 55NiTi 涂层的耐腐蚀性能。其原因在于形成了更加均匀且致密的 TiO_2 钝化膜,钝化膜的形成是从富钛的枝晶间组织中开始的,完成形核后向枝晶区域逐渐扩散并长大,最终覆盖整个表面^[35]。而前文中提到,55NiTi+5Ni 涂层中的晶粒尺寸更小,且更加致密,这意味着枝晶与枝晶间的距离更小,有利于钝化膜的扩展及相邻钝化膜的连接,加速了形成完整钝化膜的过程。

为了进一步解释镍的添加对 55NiTi 涂层腐蚀性能提高的原理,通过图 4(b)所建立的等效电路图,对涂层的交流阻抗谱进行了研究。图 15 是根据该等效电路图拟合出的 Nyquist 曲线图,其中横坐标 Z' 为电极阻抗的实部,主要反映阳极的阻抗,纵坐标 Z'' 为电极阻抗的虚部,主要反映阳极的容抗和感抗。在电阻区间里,55NiTi+5Ni 涂层的拟合阻抗曲线偏离半圆轨迹较远,也就是其容抗弧半径较大。容抗弧半径反映了材料表面的阻抗,容抗弧半径越大,表明阻抗越大,电荷转移越困难,形成的钝化膜的耐腐蚀性就越好^[36]。

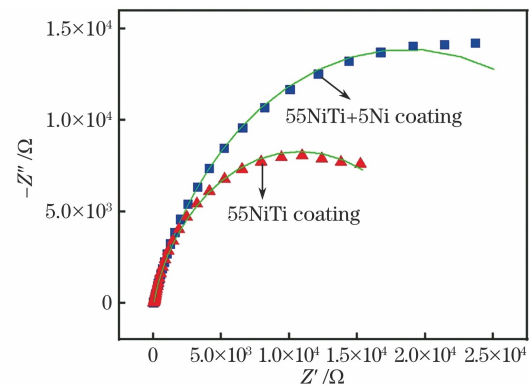


图 15 熔覆层在 NaCl 溶液中的 Nyquist 图

Fig. 15 Nyquist diagrams of cladding layers in NaCl solution

4 结 论

通过激光熔覆的方法,在 316L 不锈钢基体上制备了两种镍钛合金涂层,研究了镍的添加对 55NiTi 熔覆涂层组织结构和性能的影响,验证了将 55NiTi 合金粉末和纯 Ni 粉末按一定比例混合来替代 60NiTi 合金粉末的可能性,并得到以下结论。

1) Ni 的添加能在一定程度上抑制 55NiTi 涂层中 NiTi 相晶粒的长大,混合粉末涂层中晶粒的平均尺寸比 55NiTi 涂层中的缩小了约 20%,且更加致密。

2) Ni₃Ti 相与 NiTi 相在涂层中以片层状的共晶结构存在,Ni 的添加提高了 Ni₃Ti 相在 NiTi 母相中的比例。

3) Ni 的添加使 55NiTi+5Ni 涂层的耐磨性能有了显著提高,涂层的平均硬度达到 831.3 HV,较 55NiTi 涂层提高了约 7.2%,同时磨损失重减少了 10%。混合粉末涂层的磨损机制以分层磨损为主,同时伴随少量的磨粒磨损。

4) 除此之外,55NiTi+5Ni 涂层的耐腐蚀性能也得到了很大的改善,Ni 的添加使涂层的自腐蚀电流密度和腐蚀速率相对 55NiTi 涂层都降低了约 50%。

参 考 文 献

- [1] Buehler W J, Gilfrich J V, Wiley R C. Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi[J]. *Journal of Applied Physics*, 1963, 34(5): 1475-1477.
- [2] Jackson C M, Wagner H M, Wasilewski R J. 55-nitinol-the alloy with a memory: it's physical metallurgy properties and applications [EB/OL]. (1972-01-01) [2021-02-01]. <https://ntrs.nasa.gov/citations/19720022818>.
- [3] Yoneyama T, Miyazaki S. Shape memory alloys for biomedical applications [M]. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2009.
- [4] Khanlari K, Ramezani M, Kelly P. 60NiTi: a review of recent research findings, potential for structural and mechanical applications, and areas of continued investigations[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2018, 71(4): 781-799.
- [5] Khanlari K, Ramezani M, Kelly P, et al. Mechanical and microstructural characteristics of as-sintered and solutionized porous 60NiTi[J]. *Intermetallics*, 2018, 100: 32-43.
- [6] Stanford M K, Thomas F, Dellacorte C. Processing issues for preliminary melts of the intermetallic compound 60-NiTiNOL [EB/OL]. (2012-11-01) [2021-02-05]. <https://ntrs.nasa.gov/citations/20130000580>.
- [7] Okamoto H, Okamoto H. Phase diagrams for binary alloys [M]. Materials Park: ASM international Materials Park, 2000.
- [8] Dellacorte C, Moore L E. The effect of indenter ball radius on the static load capacity of the superelastic 60NiTi for rolling element bearings[EB/OL]. (1972-01-01) [2021-02-05]. <https://ntrs.nasa.gov/citations/19720022818>.
- [9] Dellacorte C, Pepper S, Noebe R, et al. Intermetallic nickel-titanium alloys for oil-lubricated bearing applications [J]. *Power Transmission Engineering*, 2009, 8: 26-35.
- [10] Hu Z H, Song C H, Liu L Q, et al. Research progress of selective laser melting of nitinol [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(12): 1202005. 胡泽华, 宋长辉, 刘林青, 等. 镍钛合金激光选区熔化成形技术研究进展[J]. *中国激光*, 2020, 47(12): 1202005.
- [11] Weinert K, Petzoldt V. Machining of NiTi based shape memory alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 378(1/2): 180-184.
- [12] Gibson I. Additive manufacturing technologies 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing[M]. New York: Springer, 2015
- [13] Pang X T, Gong Q F, Wang Z J, et al. Microstructures and mechanical properties of 30CrMnSiA and 30CrMnSiNi2A high-strength steels after laser-cladding repair[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(11): 1102002. 庞小通, 龚群甫, 王志杰, 等. 30CrMnSiA 和 30CrMnSiNi2A 高强度激光熔覆修复后的组织特征与力学性能[J]. *中国激光*, 2020, 47(11): 1102002.
- [14] Verdian M M, Raeissi K, Salehi M. Corrosion performance of HVOF and APS thermally sprayed NiTi intermetallic coatings in 3.5% NaCl solution [J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(3): 1052-1059.
- [15] Zhong M, Liu W. Laser surface cladding: the state of the art and challenges [J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 2010, 224(5): 1041-1060.
- [16] Shi X Y, Wen D S, Wang S R, et al. Microstructure and high temperature friction and wear properties of laser cladding Fe-Ni-Cr composite coating for brake disc[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 49(2): 0202101. 时晓宇, 温道胜, 王守仁, 等. 激光熔覆灰铸铁制动

- 盘 Fe-Ni-Cr 梯度复合涂层微观组织及高温摩擦磨损性能研究[J]. 中国激光, 2021, 49(2): 0202101.
- [17] Huang J Y, Shen Z J, Zhang L X, et al. Applications of laser surface treatment technologies in petroleum machinery [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(6): 060005.
黄俊媛, 沈泽俊, 张立新, 等. 激光表面处理技术在石油机械中的应用[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(6): 060005.
- [18] Fu B, Feng K, Li Z G. Study on the effect of Cu addition on the microstructure and properties of NiTi alloy fabricated by laser cladding [J]. Materials Letters, 2018, 220: 148-151.
- [19] Lepule M L, Obadele B A, Andrews A, et al. Corrosion and wear behaviour of ZrO₂ modified NiTi coatings on AISI 316 stainless steel [J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 261: 21-27.
- [20] Vokoun D, Klimša L, Vetushka A, et al. Al₂O₃ and Pt atomic layer deposition for surface modification of NiTi shape memory films [J]. Coatings, 2020, 10(8): 746.
- [21] Han T F, Xiao M, Zhang Y, et al. Effect of Cr content on microstructure and properties of Ni-Ti-xCr coatings by laser cladding [J]. Optik, 2019, 179: 1042-1048.
- [22] Su W N, Cui X F, Yang Y Y, et al. Effect of Si content on microstructure and tribological properties of Ti₅Si₃/TiC reinforced NiTi laser cladding coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 418: 127281.
- [23] Wang Q Y, Pei R, Liu S, et al. Microstructure and corrosion behavior of different clad zones in multi-track Ni-based laser-clad coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 402: 126310.
- [24] Hornbuckle B C, Yu X X, Noebe R D, et al. Hardening behavior and phase decomposition in very Ni-rich Nitinol alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 639: 336-344.
- [25] Gäumann M, Bezençon C, Canalis P, et al. Single-crystal laser deposition of superalloys: processing-microstructure maps [J]. Acta Materialia, 2001, 49(6): 1051-1062.
- [26] Zhang H, Pan Y, He Y Z. Synthesis and characterization of FeCoNiCrCu high-entropy alloy coating by laser cladding [J]. Materials & Design, 2011, 32(4): 1910-1915.
- [27] Cai Y C, Chen Y, Luo Z, et al. Manufacturing of FeCoCrNiCu_x medium-entropy alloy coating using laser cladding technology [J]. Materials & Design, 2017, 133: 91-108.
- [28] Li L Q, Shen F M, Zhou Y D, et al. Comparison of microstructure and corrosion resistance of 431 stainless steel coatings prepared by extreme high-speed laser cladding and conventional laser cladding [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(10): 1002010.
李俐群, 申发明, 周远东, 等. 超高速激光熔覆与常规激光熔覆 431 不锈钢涂层微观组织和耐腐蚀性的对比[J]. 中国激光, 2019, 46(10): 1002010.
- [29] Vilar R. Laser cladding [J]. Journal of Laser Applications, 1999, 11(2): 64-79.
- [30] Bozzolo G, Noebe R D, Mosca H O. Site preference of ternary alloying additions to NiTi: Fe, Pt, Pd, Au, Al, Cu, Zr and Hf [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 389(1/2): 80-94.
- [31] Robin A, Meirelis J P. Influence of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium in artificial saliva [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2007, 37(4): 511-517.
- [32] Figueira N, Silva T M, Carmezim M J, et al. Corrosion behaviour of NiTi alloy [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(3): 921-926.
- [33] Wever D J, Veldhuizen A G, de Vries J, et al. Electrochemical and surface characterization of a nickel-titanium alloy [J]. Biomaterials, 1998, 19(7/8/9): 761-769.
- [34] Han C Y, Sun Y N, Xu Y F, et al. Wear and electrochemical corrosion properties of laser cladding nickel base alloy [J]. Surface Technology, 2021, 50(11): 103-110.
韩晨阳, 孙耀宁, 徐一飞, 等. 激光熔覆镍基合金磨损及电化学腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(11): 103-110.
- [35] Feng Y, Du Z, Hu Z. Effect of Ni addition on the corrosion resistance of NiTi alloy coatings on AISI 316L substrate prepared by laser cladding [J]. Coatings, 2021, 11(9): 1139.
- [36] Shen F M, Tao W, Li L Q, et al. Effect of microstructure on the corrosion resistance of coatings by extreme high speed laser cladding [J]. Applied Surface Science, 2020, 517: 146085.

Influence of Ni Content on Microstructure and Properties of NiTi Alloy Coatings Fabricated by Laser Cladding

Feng Yuqiang, Du Zexu, Hu Zhengfei*

*Shanghai Key Laboratory for R&D and Application of Metallic Functional Materials,
School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China*

Abstract

Objective The NiTi alloy, also called 55NiTi or equiatomic NiTi, is well known due to its unique super-elastic property and shape memory effects (SME) and widely used in aerospace, navigation, military, biomedicine, and other fields. In recent years, the 60NiTi alloy, as a Ni-rich version of 55NiTi, has drawn a lot of attention due to its excellent corrosion resistance and better mechanical properties than those of 55NiTi. However, the poor workability and high cost of this new NiTi alloy limit its further applications. In this paper, the powder raw material instead of the bulk NiTi alloy is used in consideration of the cost, and laser cladding is applied to fabricate the NiTi alloy coatings on the given substrate to enhance their surface properties. Highlight is to use cheap and commercial mixed powder consisting of 55NiTi alloy powder and single Ni powder to replace expensive and customized 60NiTi alloy powder. The effect of Ni addition on the microstructures and properties of 55NiTi alloy coatings is studied.

Methods The 55NiTi alloy powder and single Ni powder are mixed together to get the blend powder (called 55NiTi + 5Ni) with the mass fraction ratio between Ni and Ti of 60%:40%. The mixed raw powders are used to prepare the NiTi coatings on the AISI 316L substrate via laser cladding. The microstructures and phase compositions of these coatings are investigated using the scanning electron microscope (SEM) with the configured energy-dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffractometer (XRD). The hardness and wear resistance of these coatings are studied with a microhardness tester and a friction and wear tester, respectively. In addition, a Gamry electrochemical workstation is applied to measure the potentiodynamic polarization (PD) and electrochemical impedance spectroscopy(EIS)of these coatings.

Results and Discussions The 55NiTi + 5Ni coatings are successfully fabricated on the substrate. The laser cladding tracks on the substrate are smooth without burrs and there are no pores and cracks found in the cross-sectional figure. The boundary line between the cladding layer and substrate can be easily recognized, which represents an outstanding metallurgical bonding. Dilution ratio is calculated as 0.36, which is 20% less than that of the 55NiTi coating. With the addition of Ni, the microstructure becomes smaller and denser, the average grain size in the bottom of the 55NiTi + 5Ni coating is about 4.3 μm , which is 33% smaller than that of the 55NiTi coating. Laser cladding is a quick heating and cooling process, and when the solidification starts from the bottom of the molten pool and moves upwards, the temperature gradient is getting smaller. As a result, the grains have sufficient time to grow up, and the average grain size in the upper area of the cladding layer is larger than that in the bottom area. The XRD and EDS results show that the major phases in the coatings are NiTi and Ni_3Ti , and besides them, the second phases like Ni_4Ti_3 and Fe_2Ti are detected as well. The hardness of the coating reaches 830 HV, which is 7% higher than that of the 55NiTi coating, indicating it also outperforms the 60NiTi alloy. The wear resistance has also been improved as the wear mass loss during the sliding friction test decreases by about 10%. Delamination phenomenon and some brittle debonding are found on the coating surface after the friction test, which shows that delamination wear is dominant in the wear mechanism of the coatings. The friction coefficient of the 55NiTi + 5Ni coating is measured as 0.492, which is a little smaller than that of the 55NiTi coating. In the anti-corrosion experiments, the 55NiTi + 5Ni coating has a corrosion potential of -0.19 V , which is nobler than that of the 55NiTi coating, and the corrosion current density of the mixed powder coating is only $4.36\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$, less than half that of the 55NiTi coating. The corrosion rate is 1.97 mpy, also much slower than that of the 55NiTi coating which has a corrosion rate of 5.45 mpy. The addition of Ni leads to the fine and uniform dendrites and dense microstructures, which are beneficial for the formation of the homogeneous TiO_2 passive films. Therefore, the corrosion resistance has been significantly improved.

Conclusions The 55NiTi + 5Ni coatings are successfully fabricated on the 316L substrate via laser cladding, which

provides the possibility to use mixed 55NiTi and single Ni powder to replace 60NiTi alloy powder. The effects of Ni addition on the microstructures and properties of 55NiTi coatings are investigated, and the following conclusions can be drawn. The addition of Ni leads to smaller and denser microstructures, and the average grain size reduces by about 20%. NiTi and Ni₃Ti are the major phases in the coatings, which exist in eutectic with lamella form. The proportion of Ni₃Ti phase in the coatings has been improved with the addition of Ni. Wear resistance has been improved, the hardness of the coatings reaches 830 HV which is 7.2% higher than that of the 55NiTi coating, and the wear mass loss is reduced by 10%. The 55NiTi + 5Ni coating shows excellent corrosion resistance, the corrosion current density and corrosion rate are reduced 50% compared with those of the 55NiTi coating. The enhancement of the coating surface properties is mainly attributed to the increase of the second phase proportion and the solid solution strengthening effect caused by the addition of Ni.

Key words laser technique; nitinol alloy; microstructure; wear resistance; corrosion resistance