doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180131003

团聚粉末制备工艺对冷喷涂 Ti2AlC 沉积的影响

臧旭升^{1,2},谢 曦^{1,2},沈艳芳¹,王吉强¹,柏春光¹,熊天英¹ (1.中国科学院金属研究所,沈阳 110016; 2.中国科学技术大学材料科学与工程学院,沈阳 110016)

摘 要:以热压烧结后球磨粉碎的 Ti₂AlC 亚微米粉末为原料,通过水热处理使其团聚成微米级粉末,并运用冷喷涂 技术在 Zr-4 合金基体上沉积 Ti₂AlC 涂层。采用扫描电子显微镜、金相显微镜、XRD 衍射仪、激光粒度分析仪等对 Ti₂AlC 颗粒和涂层微观结构进行表征;采用显微硬度仪和拉伸测试系统对 Ti₂AlC 涂层的基本力学性能进行测试;采 用 N₂ 吸附法测涂层孔隙,采用电化学工作站测涂层的贯通孔隙。结果表明:对平均粒径<0.3 μm 的 Ti₂AlC 粉末进行 水热处理时,添加硫酸铵能够促进亚微米颗粒的团聚,团聚粉末的平均粒度可达到 6 μm。此粉末的冷喷涂特性最 好,沉积的 Ti₂AlC 涂层厚度达到 100 μm,涂层中有微孔和介孔但没有贯通孔隙,涂层和基体结合强度达到了 44 MPa。 关键词: Ti₂AlC 涂层; 冷喷涂;水热处理; 团聚

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号:1007-9289(2018)04-0140-08

Influences of Agglomeration Powder Preparation on Deposition of Cold-sprayed Ti₂AlC Coating

ZANG Xu-sheng^{1,2}, XIE Xi^{1,2}, SHEN Yan-fang¹, WANG Ji-qiang¹, BAI Chun-guang¹, XIONG Tian-ying¹

(1. Institute of Metal Research, Academy of Science, Shenyang 110016; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016)

Abstract: The Ti₂AlC submicron powders, fabricated by hot-pressing and ball milling, were hydrothermally treated. Then, Ti₂AlC coating was successfully deposited on Zr-4 substrate by cold spray using the powders. The microstructure of Ti₂AlC particles and as-sprayed coatings were characterized by scanning electron microscope (SEM), optical microscopy (OM), X-ray diffraction (XRD) and laser particle size analyzer. A micro hardness tester and a tensile-testing system were utilized to evaluate the mechanical properties of the Ti₂AlC coatings. The porosity of the coatings was measured by N₂ adsorption and the through-porosity of the coating was measured by an electrochemical workstation. The results show that the addition of (NH4)₂SO₄ can promote the agglomeration of nanoparticles during hydrothermal treatment. The particle size of the Ti₂AlC powders increases from 0.3 µm to 6 µm after hydrothermal treatment with the addition of (NH4)₂SO₄. Using the powders as feedstock, a dense Ti₂AlC coating of 100 µm thickness is deposited on Zr-4 substrate by cold spray. The bonding strength between the coating and substrate is measured to be 44 MPa. The coating is composed of micropores and mesopores, however, no through-porosity is noticed.

Keywords: Ti2AlC coating; cold spray; hydrothermal treatment; agglomeration

收稿日期: 2018-01-31; 修回日期: 2018-05-03

网络出版日期: 2018-07-02 10:48; 网络出版地址: http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180702.1047.016.html

通信作者: 熊天英 (1962—), 女 (汉), 研究员, 博士; 研究方向: 表面喷涂技术及涂层性能; E-mail: tyxiong@imr.ac.cn 基金项目: 国家自然科学基金 (50971127)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (50971127)

引用格式: 臧旭升,谢曦,沈艳芳,等. 团聚粉末制备工艺对冷喷涂 Ti₂AIC 沉积的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(4): 140-147. ZANG X S, XIE X, SHEN Y F, et al. Influences of agglomeration powder preparation on deposition of cold-sprayed Ti₂AIC coating[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(4): 140-147.

0 引 言

三元层状化合物 Ti₂AlC 属于 MAX 相陶瓷 (M 为过渡金属元素,A 主要为 III 和 IV 族元素, X 为 C 或 N),具有六方对称的晶体结构^[1-2]。由 于其特殊的层状结构和键合类型,它具有较高的 弹性模量和屈服强度、高的熔点和热稳定性以及 良好的抗氧化性能。基于以上优势,Ti₂AlC 材料 可用于制备耐磨损、抗氧化以及腐蚀的涂层,在核 能燃料包壳的防护方面具有一定的应用潜力^[3-4]。

目前,热喷涂是制备 Ti₂AlC 涂层的常用方 法。研究结果表明,虽然采用热喷涂可获得致密 且较厚的 Ti₂AlC 涂层,但由于热喷涂工作温度 高,Ti₂AlC 粉末在喷涂过程中会发生相变。故该 方法制备的 Ti₂AlC 涂层含有大量杂质相,抗氧化 和抗腐蚀能力大大下降^[5-6]。

冷喷涂是以压缩气体 (如 N₂、He、空气或混 合气体等) 作为加速介质,带动粉末颗粒在固态下 以极高的速度碰撞基板,使颗粒发生强烈的塑性 变形而沉积形成涂层的一种新型喷涂技术。由于 冷喷涂的工作温度远低于喷涂材料的熔点,喷涂 材料在冷喷涂过程中发生氧化和相变的程度大大 降低^[7-8]。

基于冷喷涂在该方面的优势,Gutzmann等^[9-10] 采用冷喷涂微米级Ti₂AlC粉末制备了Ti₂AlC涂 层。结果表明,冷喷涂过程中Ti₂AlC粉末未发生 明显的氧化和相变,涂层基本保持了原始的Ti₂AlC 相。然而,由于Ti₂AlC有限的塑性变形能力,采 用冷喷涂直接沉积微米级Ti₂AlC粉末,涂层的裂 纹和分层现象严重。

李长久等^[11]用聚乙烯醇将纳米的 TiO₂ 团聚 为 10~45 μm 的颗粒进行冷喷涂沉积获得单一层的 涂层。近年来,日本枫桥大学 Fukumoto 团队^[12-13] 将纳米级 TiO₂ 团聚为微米级颗粒,采用冷喷涂成 功制备了 TiO₂ 涂层。该方法制备的 TiO₂ 涂层不 但保持了原始粉末的相结构,而且涂层致密,与 基体结合力良好,内部也未发生分层现象。可以 看出,纳米团聚结构的粉末为冷喷涂沉积陶瓷涂 层的必要条件,更与粉末的团聚方式和强度有 关。受该工作的启发,文中将球磨粉碎的亚微米 Ti₂AlC 粉末通过水热处理制备了微米级粉末,而 后对比研究了普通微米、亚微米以及水热处理的 微米粉末的冷喷涂特性。

1 试 验

1.1 粉末和涂层制备

原始 Ti₂AlC 粉末由中国科学院金属研究所钛 合金研究部提供, TiAl 粉和 TiC 粉热压合成。在 氩气保护下,运用行星式球磨机 (Pulverisette 6 Premium, Fritsch GmbH, Germany) 粉碎得到微米级 和亚微米级两种 Ti₂AlC 粉末。两种粉末的球磨工 艺参数如表 1 所示。

表 1 Ti₂AlC 球磨的主要工艺参数

Table 1 Main process parameters of Ti ₂ AlC during ball milling		
Parameters	Micron-size powders	Submicron-size powders
Rotating speed / $(r \cdot min^{-1})$	600	600
Process control agent	C ₂ H ₅ OH	C2H5OH
Protective gas	Argon	Argon
Abrasive (agate) diameter / mi	n 1	1
Ball milling time / h	1	12

亚微米 Ti₂AlC 粉末水热处理的具体步骤为: 将 20 g 亚微米 Ti₂AlC 粉末与 300 mL 去离子水混 合,其中一组未加 (NH4)2SO4,另一组加入 11g (NH4)2SO4,以此形成对比。将两组混合液置于磁 力搅拌器上均匀搅拌后放入集热式恒温搅拌器 中, 于150 ℃处理4h。将水热处理的粉末在真 空过滤器上洗涤 5 次,以尽可能降低 NH_{4}^{+} , SO_{4}^{2-} 离子浓度以及其他可能引入的杂质。将水热处理 后的粉末在真空干燥器中 60 ℃ 保温 12 h 进行烘 干,随后研磨成粉末。基体采用 Zr-4 合金 (常用 的燃料元件包壳和堆芯结构材料), 主要成分质量 比为 Zr(>95%)、Sn(1.2%~1.7%)、Fe(0.18%~ 0.24%)和 Cr(0.07%~0.13%)等,线切割将其制成 10 mm×10 mm×5 mm 的试样,将试样待喷涂面用 400号砂纸打磨处理,并在喷涂前将打磨表面进 行喷砂处理。

冷喷涂设备是由中国科学院金属研究所自行 搭建的 IMR-6000,其拉瓦尔 (De Laval) 缩放喷嘴 的矩形喉部孔径为 2 mm×3 mm,矩形横截面的出 口为 2 mm×10 mm。试验中喷嘴出口到基板表面 的间距为 20 mm,喷枪以 10 mm/s 的恒定速度在 基板上方移动。以压缩空气为加速气体,在沉积过 程中气体压力为 2.0~2.5 MPa,压缩气体压力存在 可接受的误差波动,喷涂时一般稳定在 2.2 MPa; Ti₂AlC 温度过高时会发生氧化,基于此选择 400 ℃ 为气体预热温度。

1.2 结构表征及力学性能测试

采用激光粒度分析仪 (MS2000, Malvern, UK) 测定四种 Ti₂AlC 粉末的粒度分布。采用扫描电 子显微镜 (SSX-550, Shimadzu, Japan) 观察粉末和 涂层的形貌。通过 X 射线衍射 (D/Max-2500PC, Rigaku, Japan) 测定粉末和涂层的相结构, 计数 测量采用步进式扫描方式, 步长 0.02°, 扫描速度 3°/min, 扫描范围为 10°~90°。

采用全自动显微硬度测试仪 (AMH43, LECO) 测量涂层截面的显微硬度,加载载荷为 10g,停留时间为 15 s,随机测量 5 个点取其平均 值。采用冷喷涂在 Zr-4 基体沉积较厚涂层,将基 体磨薄后弯曲收集剥落的涂层,总共为 865 mg。 采用 MicroActive for ASAP 2460 型比表面及孔隙 分析仪进行低温氮吸附测试。

涂层的结合强度通过粘合-拉伸试验测定, 按照标准 ASTMC633-79 在电子万能试验机 (AG-100KNG, Shimazu)上进行。涂层制备在直径 为 Φ 25 mm 的圆片基材试样的一侧表面。将喷有 涂层的试样粘结于自制的钢质拉伸卡具上,粘合 剂为上海合成树脂研究所提供的 E7 胶,其粘结强 度可达到 70~80 MPa,如图 1 所示,测量 3 组数 据取其平均值为结合强度。





Fig.1 Schematic diagram of tensile specimen for coating and substrate bonding strength test

将 Zr-4 合金切割成尺寸为 10 mm×10 mm× 3 mm 的试样,一侧焊接上铜导线后,另一侧沉积 冷喷涂涂层。将试样用牙托粉和牙托水封装在聚 乙烯的套筒中,露出 10 mm×10 mm 的面积为电极 工作表面,用 800 号砂纸充分打磨后用酒精清洗 干净表面。试验采用三电极法,涂层和 Zr-4 合金 为工作电极, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极为 参比电极。使用 PARSTAT 2273 型电化学工作站 测量, 测开路电位, 电脑自动记录数据。

2 结果与讨论

2.1 粉末特性

在扫描电镜下观察微米 Ti₂A1C、亚微米 Ti₂A1C 和水热处理后颗粒的形貌,如图 2 所示。 微米级 Ti₂A1C 的颗粒形貌不规则,平均粒径在 19 μm 左右,如图 2(a)。在图 2(b)可以看到,延 长球磨时间,颗粒的尺寸明显下降,除少数大颗 粒存留,大部分颗粒的平均粒径小于1 μm。图 2(c) 是未添加 (NH4)2SO4 仅水热处理的粉末形貌,颗 粒的结构无太大变化,仍然是不规则形状,而且 视场内存在大量平均粒径小于1 μm 的颗粒。图 2(d) 为添加 (NH4)2SO4 水热处理的粉末形貌,颗粒之 间的团聚明显增强,小颗粒团聚形成尺寸较大的 颗粒并呈现出一定程度的类球形。

图 3 为激光粒度仪测定的 4 种粉末的粒径分 布图。亚微米 Ti₂AlC 颗粒的 d(0.1)=0.166 μm, d(0.5)=0.273 μm, d(0.9)=7.344 μm, 从粉末颗粒的 体积分数可以看出,绝大部分粉末的尺寸小于 1µm, 但存在一定数量的微米级颗粒, 这与扫描 电镜颗粒分析在误差范围内结果一致。当不添加 (NH₄)₂SO₄ 进行水热处理, 粉末粒径 d(0.1)= 0.167 µm, d(0.5)=0.281 µm 和 d(0.9)=7.016 µm, 与原始粉末相比未发生明显变化。对于双峰粉 末,小于1 µm 的粉末喷涂时无法突破激波到达基 体表面,虽然所有的大颗粒粉末都能到达基体, 但只有发生自团聚的才能沉积,其余的颗粒只是 冲击作用。而添加 (NH4)2SO4 后, 团聚颗粒的粒 径 d(0.1)=2.735 µm, d(0.5)=5.941 µm 和 d(0.9)= 12.655 µm,颗粒的尺寸明显增大,其平均粒径在 6 um 左右。

单纯的水热处理,聚集在一起的粉末内部存 在较大孔隙,颗粒之间结合较弱。添加(NH4)2SO4 后,HN⁺4和SO²⁻分散在颗粒表面,水热处理过程 中亚微米颗粒在阴阳离子静电吸引力作用下团聚 长大,有些颗粒接触的区域形成化学键,超声波 亦不能将其分散开^[14]。此时Ti2AlC粉末内部在液 相反应阶段发生了团聚结合,主要依靠静电引 力、范得华力、毛细管力等较弱的力聚合在一起。



(a) Micron-scale Ti2AlC powders

(b) Submicron-scale Ti2AlC powders



(c) Ti_2AIC powders after hydrothermal treatment without (NH₄)₂SO₄ (d) Ti_2AIC powders with hydrothermal treatment and (NH₄)₂SO₄ addition

10 µm

图 2 不同 Ti₂AlC 粉末的 SEM 形貌 Fig.2 SEM morphologies of different kinds of Ti2AlC powders



(a) Micron-scale Ti₂AlC powders; (b) Submicron-scale Ti₂AlC powders; (c) Ti₂AlC powders after hydrothermal treatment without (NH₄)₂SO₄; (d) Ti₂AlC powders with hydrothermal treatment and (NH₄)₂SO₄ addition

图 3 不同 Ti₂AlC 粉末的粒径分布

Fig.3 Particle size distribution of different kinds of Ti₂AlC powders

图 4 为 4 种粉末的 XRD 图谱, 微米粉末和亚 微米粉末分析检测到 Ti₂AlC 相,并没有其它相存 在。亚微米 Ti₂AlC 粉末衍射峰减弱, 主要因为颗 粒尺寸减小。两种水热处理的粉末也都只有 Ti2AlC 相。这表明,水热处理过程未引入其它杂质相。



(a) Micron-scale Ti_2AlC powders; (b) Submicron-scale Ti_2AlC powders; (c) Ti₂AlC powders after hydrothermal treatment without (NH₄)₂SO₄; (d) Ti₂AlC powders with hydrothermal treatment and (NH₄)₂SO₄ addition

图 4 不同 Ti₂AlC 粉末的 XRD 衍射图

Fig.4 XRD patterns of different kinds of Ti2AlC powders

2.2 涂层组织

4种粉末冷喷涂后样品的宏观形貌如图 5 所 示。以微米 Ti₂AlC 粉末作为喷涂原料时 (图 5(a)), 在抛光和喷砂基体表面均未获得涂层,颗粒对 Zr-4 基体表面起到了喷砂的作用。以球磨的亚微米 Ti2AlC 粉末进行冷喷涂时(图 5(b)),颗粒在基体 表面形成较薄的涂层。同样,未添加(NH4)2SO4 水热后的粉末(图 5(c))具备一定的喷涂性能,形



treatment without (NH₄)₂SO₄ treatment and (NH₄)₂SO₄ addition

图 5 冷喷涂 Ti₂AlC 涂层的表面宏观形貌 Fig.5 Macrographs of cold-sprayed Ti2AlC coatings 成的涂层形貌较为粗糙。添加 11 g(NH4)2SO4 水热 后的粉末 (图 5(d)) 喷涂效果最好, 形成的 Ti₂AlC 涂层颜色较深且均匀致密。

微米 Ti2AlC 粉末喷涂后基体的截面 SEM 形 貌如图 6(a) 所示,表明颗粒并未沉积。图 6(b) 是 亚微米 Ti₂AlC 粉末喷涂后涂层截面 SEM 形 貌,涂层中存在较大的孔洞,并且亚微米粉末容易 静电吸附,粉末流动性较差,喷涂过程中发生间 歇堵塞。未添加 (NH4)2SO4 水热后的粉末喷涂后 的涂层截面 SEM 形貌如图 6(c) 所示,涂层中 明显存在裂纹,水热处理可以减少静电吸附,但 颗粒的尺寸依旧不适合冷喷涂。添加 11 g 的 (NH4)2SO4 水热后的粉末喷涂后的涂层 SEM 形貌 如图 6(d) 所示,涂层厚度约为 100 µm,没有明显 的孔隙和裂纹,涂层致密并且与基体结合良好。

图 7 是添加硫酸铵水热处理后的 Ti₂AlC 粉 末和涂层的 XRD 图谱, Ti₂AlC 涂层与原始粉末 的相组成基本一致,无新相生成,也没有发生明 显氧化,这主要得益于冷喷涂较低的温度。



(a) Micron-scale Ti2AlC powders deposition



(b) Submicron-scale Ti2AlC powders





(c) Ti₂AlC powders after hydrothermal treatment without (NH₄)₂SO₄ (d) Ti₂AlC powders with hydrothermal treatment and (NH₄)₂SO₄ addition

图 6 冷喷涂 Ti₂AlC 涂层的截面形貌 Fig.6 Cross section morphologies of cold-sprayed Ti2AlC coatings

Relative intensity / (a.u.

10

图 7 图谱 Coatings

Dowder

20

deposited on Zr-4

30

40

50

 $2\theta/(^{\circ})$

Fig.7 XRD patterns of Ti2AlC powders with (NH4)2SO4 addition

after hydrothermal treatment and cold-sprayed Ti2AlC coatings

添加硫酸铵水热处理后的 Ti₂AlC 粉末及其涂层的 XRD

60

70

Ti₂AlC 作为一种 MAX 相陶瓷,有着较低的 塑性形变能力,但当前条件下,微米级 Ti₂AlC 粉末很难和金属一样依靠塑性变形连续沉积。未 加 (NH4)2SO4 水热处理的 Ti2AlC 粉末,依靠少量 自团聚的粉末发生沉积, 而大量较小的颗粒由于 弓激波的作用无法沉积,后续大颗粒的撞击容易 造成涂层横向断裂,产生较大裂纹。(NH4)2SO4水 热处理后的 Ti2AlC 粉末撞击基体时,发生破碎和 颗粒堆积,而后续颗粒的撞击对粘结的亚微米颗 粒具有夯实作用。最关键的是团聚颗粒可以依靠 原始亚微米颗粒的相对运动实现变形,从而可以 密堆积,彼此发生机械互锁形成涂层,如图 8(a) 所示。图 8(b) 为粉末截面形貌,呈现一定的团聚 结构,到达基体后团聚颗粒堆积变形,而内部的 亚微米颗粒没有明显变化,如图 8(c)。

> Powders before old spray

> > Coatings Substrate





(c) Cross section morphology of coatings

(a) Schematic diagram of powders deposition

(b) Cross section morphology of powder 图 8 Ti₂AlC 粉末的变形机理

Fig.8 Deformation mechanism of Ti2AlC powders

2.3 涂层性能

Spraying direction

南南

图 9(a) 可以看到压痕的基本轮廓,确定其硬 度值大小, 而高倍下的形貌如图 9(b) 所示, 载荷 为10g时,压痕较浅,出现裂纹,涂层较脆。 Ti₂AlC 涂层的硬度为 (288.5±20.5) HV_{0.01}, 仅达到 块体 Ti₂AlC 硬度的一半左右^[10]。这主要是由于颗 粒之间是简单的机械互锁,存在大量颗粒界面。

图 10 为 77 K 下涂层对 N₂ 的吸附脱附曲线, 可以看到在较高 P/P0 区出现滞回曲线,说明涂层 中存在介孔; 在较低 P/P0 区吸附脱附曲线不能完



(a) OM image of indentation mark

(b) SEM image of indentation mark

 $\nabla -Ti_2AlC$

80

90

图 9 冷喷涂 Ti₂AlC 涂层的压痕形貌 Fig.9 OM and SEM images of indentation mark in cold-sprayed Ti2AlC coatings 全重合, 说明涂层中存在微孔, N2 无法完全脱附 出来。孔径分布曲线也说明介孔和微孔同时存 在, 其平均孔径为 9.8 nm.

涂层与基体的拉伸断裂后的形貌如图 11 所 示,其低倍形貌呈现出片层剥落,图 11(a3)可以 看到,涂层已从基体剥离,A点的能谱检测到 Zr、Ti、Al和C,说明拉伸断裂为粘结失效,即 基体涂层间断裂;除此之外,涂层部分边缘处从 内部发生断裂,如图 11(b₁),高倍下其形貌为堆 积的颗粒, B 点的能谱只检测到 Ti、Al 和 C, 也

证明了涂层在内部发生断裂,说明涂层与基体的 结合强度甚至高于测量值。通过3组数据的测 算,涂层与 Zr-4 基体的结合强度为 44.3 MPa,两 者之间结合很好。

测量开路电位可以很好地评估涂层结构中的 通孔,因为涂层是喷涂在基体上,任何通孔都够 让测试溶液渗透到涂层与基体的界面, 使得涂层 的开路电位接近于基体[15]。图 12 分别为涂层和基 体的开路电位,两者之间存在较大差距,说明涂 层没有贯通孔隙,涂层对基体起到保护作用。





Fig.10 Isotherms of adsorption and desorption for N₂ and pore size distribution of coating at 77 K



(a1) SEM images of the fractured surface on substrate

(b1) SEM images of the fractured surface on coating

 (a_2) Magnification of marked area in (a_1)



(b₂) Magnification of marked area in (b₁)

 (a_3) Magnification of marked area in (a_2)



(b₃) Magnification of marked area in (b₂)







Fig.12 Open circuit potential of Ti2AlC coating and Zr-4 substrate

3 结 论

(1)采用 TiAl 粉和 TiC 粉热压合成,球磨粉碎得到微米级和亚微米级两种 Ti₂AlC 粉末。添加(NH4)₂SO4 水热处理后,亚微米 Ti₂AlC 粉末团聚成粒径 d(0.1)=2.735 μm, d(0.5)=5.941 μm 和 d(0.9)=12.655 μm,平均粒径 6 μm 左右的粉末。 XRD 分析仅检测到 Ti₂AlC 相,无其它相存在。

(2)分别以微米级和亚微米级 Ti₂AlC 粉末进 行冷喷涂尝试,未获得较好涂层;未添加 (NH4)2SO4 进行水热处理的粉末,颗粒尺寸没有明 显变化,同样不适合冷喷涂;以添加 (NH4)2SO4 水热处理的粉末为喷涂原料,在400 ℃ 气体预热 温度下,沉积了厚度为 100 μm 的涂层。XRD 分 析显示涂层仅有 Ti₂AlC 相。

(3) 添加 (NH4)2SO4 水热处理粉末制备的涂层 硬度为 288.5 HV0.01, 仅为块体 Ti2AlC 硬度的一 半。涂层较为致密,涂层中存在微孔和介孔,平 均孔径为 9.8 nm,但没有贯通孔隙。涂层与基体 结合良好,结合强度达 44.3 MPa。

参考文献

- BARSOUM M W. The M_(N+1)AX_(N) phases: A new class of solids; Thermodynamically stable nanolaminates[J]. Progress in Solid State Chemistry, 2000, 28: 201-281.
- [2] WANG X H, ZHOU Y C. Microstructure and properties of Ti₃AlC₂ prepared by the solid-liquid reaction synthesis and simultaneous in-situ hot pressing process[J]. Acta Materialia, 2002, 50(12): 3141-3149.
- [3] 钱莹,朱佳,朱春城. 三元层状陶瓷 Ti₃AlC₂ 的研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(23): 150-154.

QIAN Y, ZHU J, ZHU C C, et al. Research progress on the layered ternary ceramic Ti₃AlC₂[J]. Material Guide, 2012, 26(23): 150-154 (in Chinese).

- [4] NAIER B R, GARCIA-DIAZ B L, HAUCH B L, et al. Cold spray deposition of Ti₂AlC coatings for improved nuclear fuel cladding[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 466: 712-717.
- [5] ZHANG Z S, LIM S H, CHAI J W, et al. Plasma spray of Ti₂AlC MAX phase powders: Effects of process parameters on coatings' properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 325: 429-436.
- [6] FRODELIUS J, SONESTEDT M, BJORKLUND S, et al. Ti₂AlC coatings deposited by high velocity oxy-fuel spraying[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(24): 5976-5981.
- [7] 李铁藩, 王恺, 吴杰, 等. 冷喷涂装置研究进展[J]. 热喷涂技术, 2011, 3(2): 15-34.
 LI T F, WANG K, WU J, et al. Development on cold spray apparatus[J]. Thermal Spray Technology, 2011, 3(2): 15-34 (in Chinese).
- [8] 宋婉, 沈艳芳, 吴杰, 等. 冷喷涂沉积陶瓷涂层的研究历程
 [J]. 热喷涂技术, 2015(1): 1-10.
 SONG W, SHEN Y F, WU J, et al. Review on the research course of ceramic coatings deposited by cold spray[J].
 Thermal Spray Technology, 2015(1): 1-10 (in Chinese).
- [9] RECH S, SURPI A, VEZZU S, et al. Cold-spray deposition of Ti₂AlC coatings[J]. Vacuum, 2013, 94: 69-73.
- [10] GUTZMANN H, GARTNER F, HOCHE D, et al. Cold spraying of Ti₂AlC max-phase coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2013, 22(2-3): 406-412.
- [11] LI C J, YANG G J, HUANG X C, et al. Formation of TiO₂ photocatalyst through cold spraying[C]. Proceedings of the 2004 ITSC, Japan, 2004: 315-319.
- [12] YAMADA M, ISAGO H, NAKANO H, et al. Cold spraying of TiO₂ photocatalyst coating with nitrogen process gas[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(6): 1218-1223.
- [13] MIYAUCHI T, YAMADA M, YAMAMOTO A, et al. The enhanced characteristics of osteoblast adhesion to photofunctionalized nanoscale TiO₂ layers on biomaterials surfaces[J]. Biomaterials, 2010, 31(14): 3827-3839.
- [14] SALIM NT, YAMADA M, NAKANO H, et al. The effect of post-treatments on the powder morphology of titanium dioxide (TiO₂) powders synthesized for cold spray[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206(2-3): 366-371.
- [15] KOIVULUOTO H, NAKKI J, VUORISTO P. Corrosion properties of cold-sprayed tantalum coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2009, 18(1): 75-82.