文章编号:1004-0609(2008)08-1421-05

冷喷涂 Ni 涂层的微观组织

章华兵¹,张俊宝²,梁永立²,宋洪伟²

(1. 宝山钢铁股份有限公司 宝钢分公司,上海 201900;2. 宝山钢铁股份有限公司 技术中心前沿技术研究所,上海 201900)

摘 要:采用 SEM 和 TEM 对冷喷涂 Ni 涂层的微观组织进行表征。结果表明:在粒子尺寸范围内, Ni 涂层的微观 组织有明显差异:粒子界面处,微观组织以带状晶和等轴晶为主;界面附近以位错墙、位错缠结形貌为主,且距离 界面越近,晶粒细化越明显;两区域对应的组织演变机制分别是高应变速率动态再结晶机制和位错运动导致的晶粒 细化机制。

关键词:Ni涂层;冷喷涂;动态再结晶;微观组织 中图分类号:TG 146.1 文献标识码:A

Microstructures of cold-sprayed Ni coating

ZHANG Hua-bing¹, ZHANG Jun-bao², LIANG Yong-li², SONG Hong-wei²

(1. Baosteel Branch, Baoshan Iron and Steel Co. Ltd., Shanghai 201900, China;

2. Advanced Technology Institute, Baosteel Technology Center, Baoshan Iron and Steel Co. Ltd.,

Shanghai 201900, China)

Abstract: The microstructures of cold-sprayed Ni coating were characterized by SEM and TEM. The results show that the local microstructure in a particle of the cold-sprayed Ni coating reveals a quite inhomogeneous appearance. Elongated grains and equiaxed grains are typical microstructures at the particle-particle interface, while the regions near the interface exhibit heavily deformed appearance with a large number of dislocation walls or dislocation tangles. Moreover, the grain refinement near the interface is more pronounced than that on the periphery of the interface. The main mechanisms for microstructural evolution at, and near the interface are the dynamic recrystallization under high-strain-rate deformation and the plastic strain-induced grain refinement due to dislocation movement, respectively.

Key words: Ni coating; cold spray; dynamic recrystallization; microstructure

冷气动力喷涂技术(简称冷喷涂)是以压缩气体驱动金属粒子使其在完全固态下以极高的速度碰撞基板,使粒子发生剧烈的塑性变形而沉积形成涂层的一种全新喷涂技术。冷喷涂具有低温下固态沉积的特点,可显著降低甚至完全消除传统热喷涂中氧化、相变、偏析、残余拉应力和晶粒长大等不利影响,特别适于制备纳米^[1]、非晶^[2]等温度敏感材料涂层,以及Cu^[3]和Ti^[4]等氧化敏感材料涂层以及碳化物^[5]复合材料等相变敏感材料涂层。因此,受到学术界和工业界越来越

多的关注。

冷喷涂过程中,粒子能否形成涂层主要取决于其 碰撞速度。对于一定的粒子与基板组合存在特定的临 界碰撞速度:当粒子速度小于临界速度时,仅发生冲 蚀现象;大于临界速度时,粒子与基板界面发生剪切 失稳^[6-9],产生金属射流,破碎并挤出粒子与基板表面 的氧化膜等杂质,使两者露出新鲜的金属表面,在高 压作用下产生紧密结合,形成涂层。与传统热喷涂涂 层相比,冷喷涂涂层的组织结构有很大不同^[3, 10],但

基金项目:上海市青年科技启明星资助项目(06QB14032)

收稿日期:2007-11-05;修订日期:2008-04-23

通讯作者:章华兵;电话:021-26645905;E-mail:hbz1106@163.com

这方面的研究大多限于金相观察方面,采用透射电镜 (TEM)研究涂层微观组织的报道还很少。此外,冷喷 涂涂层组织的TEM表征主要集中于冷喷涂Cu涂层微 观组织形成机理的研究^[11-13],还很少见有关冷喷涂Ni 涂层的详细研究报道。本文作者主要通过TEM观察冷 喷涂Ni涂层不同微区内的微观组织,研究涂层微观组 织的演变机制,并探讨涂层的结合机理,旨在深化对 冷喷涂金属涂层本质结构的认识。

1 实验

实验用Ni粉末为退火态纯Ni(99.99%,质量分数), 其体积平均粒径为 20.64 μm,硬度为HV_{0.02} 138.4。粉 末的形貌和内部组织见图 1。



图 1 实验用 Ni 粉末的形貌与内部组织

Fig.1 SEM morphology (a) and internal microstructure (b) of selected Ni powders

冷喷涂实验在Kinetic Spray 3000M设备上进行。 采用de-Laval喷嘴,其内表面为圆锥形,喉部与出口 直径分别为 2.6 mm和 8 mm,喷嘴扩张段长度为 68 mm。喷涂距离为 25 mm,喷嘴移动速度为 150 mm/s, 喷嘴径向移动步长为 1.5 mm,工作气体为 92%N₂+ 8%He(体积分数),其温度为 500 ,压力为 3.0 MPa, 所制备的涂层厚度约为 4.7 mm。

采用 HITACHI S-4200 场发射扫描电镜(SEM)表 征粒子形貌和涂层的 SEM 组织。为了进一步研究单 个 粒 子 不 同 区 域 内 微 观 组 织 的 差 异 ,采 用 JEOL-JEM200CX 型透射电镜(TEM)观察离子减薄后 的涂层横截面,工作电压设为 160 kV。TEM 试样的 制备方法为 将涂层沿横截面方向线切割出厚度1 mm 的薄片,采用砂纸将薄片双面研磨至厚约 60 μm,冲 出 *d* 3 mm 的圆片,待薄区厚约 8 μm 后,再进行离子 减薄至穿孔。需要指出的是,借助 TEM 可以直接观 察到部分粒子界面,进一步可以确定该粒子的边部(界 面附近)和芯部位置。

2 实验结果

图 2 所示为 Ni 涂层横截面浸蚀后的 SEM 像。由 图可见,除少量过度浸蚀造成的孔隙外,没有明显的 孔隙存在,部分区域已难以区分粒子界面与晶粒界面, 涂层致密。此外,粒子发生了强烈的塑性变形而呈扁 平状,且边部的塑性变形较芯部明显,但涂层整体上 均匀。

图 3 所示为Ni涂层内粒子芯部的TEM组织。可以 看出,晶粒呈条状与等轴状,平均晶粒尺寸约为 400 nm,晶界多为平直晶界,部分晶粒内有少量位错缠结, 部分晶粒则呈"咖啡豆"衬度。文献[12]报道了"咖 啡豆"的存在,其形成原因尚不清楚,可能是晶粒内 点缺陷聚集引起的位错环^[13]。

图 4 所示为粒子界面附近的 TEM 组织。可见, 晶粒内存在大量的位错墙、位错缠结,将晶粒碎化成 大小约 200 nm 的亚晶,晶界曲折不清晰。与图 3 所示 的粒子芯部组织相比,界面附近的组织表现出更明显



图 2 Ni 涂层组织的 SEM 像

Fig.2 SEM image of cold-sprayed Ni coating



图 3 Ni 涂层内粒子芯部的 TEM 像

Fig.3 TEM image of core of particle of Ni coating



图 4 Ni 涂层内粒子界面附近的 TEM 像 Fig.4 TEM image of near particle interface of Ni coating

的强塑性变形迹象。

图 5 所示为 Ni 涂层内粒子界面处的 TEM 组织, 界面如白色箭头处所示。由图 5(a)可见,界面两侧约 200 nm 的区域内,晶粒的变形程度最大,均呈长条状, 其长宽比约为 5~8,且晶粒内存在大量的位错缠结胞, 而距界面稍远处,变形程度明显降低。同时可见,界 面两侧的组织略有不同,左下侧晶粒的变形程度较大, 晶粒细化更为明显。

由图 5(b)可见,界面两侧的微观组织差别较大, 其中界面下侧的晶粒内有大量位错,晶界不清晰;界 面上侧 300 nm 内的晶粒呈等轴状,晶粒内位错密度较 低。此时,界面结合情况明显优于图 5(a)所示的情况, 部分界面甚至消失,如图中箭头所指之处。

3 分析与讨论

根据上述结果,在低倍下观察时,冷喷涂 Ni 涂层 组织均匀,但在粒子尺寸范围内,其组织却有明显的 差异。距离粒子界面越近,晶粒的变形程度越严重, 晶粒细化也越明显,其中界面附近以位错墙、位错缠



图 5 Ni 涂层内粒子界面处组织的 TEM 像

Fig.5 TEM images of Ni coating showing elongated grains with high dislocations: (a) At equiaxed grains which are rather free of dislocations; (b) At particle interface

结形貌为主,界面处的微观组织最为复杂,至少存在 以下两种不同的组织形貌。

1)带状晶形貌:晶粒被显著拉长,晶粒内部有大量的位错缠结,形成胞状亚结构。

 2)等轴晶形貌:晶粒呈等轴状,晶粒内位错密度 较低。

模拟研究表明^[7],粒子碰撞过程中,界面剪切失 稳层内的应变高达 10¹数量级,应变率最高达 10⁹数量 级,温升可以接近甚至超过材料的熔点。因此,粒子 结合界面处发生的是高应变速率大塑性变形(SPD)行 为。NESTERENKO等^[14]认为,金属材料在高应变、 高应变速率的变形中,微观组织的演变机制为动态回 复和动态再结晶机制,其中动态再结晶主要包括力学 辅助的亚晶旋转过程和扩散控制的晶界重构过程。根 据这一机制,随着有效应变的增加和绝热温升的升高, 微观组织的演变过程可以细分为以下几个步骤:1)由 于动态回复的作用,随机分布的位错沿剪切方向形成 被拉长的位错胞;2)为了滞留应变,位错胞转变为亚 晶;3)被拉长的亚晶开始破碎,直至某一临界尺寸后 不再减小,这一稳定尺寸反比于所施加的流变应力; 4)由于继续变形不能再减小亚晶尺寸,只有靠亚晶的 旋转来滞留应变,这样,在晶粒内部形成相互间有着

较大位向差的等轴化区域。最后,在变形完成后的冷 却过程中,多余的位错通过攀移而湮灭,使晶粒内部 的位错密度大大降低,最终形成再结晶晶粒。

这一机制可以较好地解释本研究冷喷涂涂层中粒 子界面处的组织演变规律。比较发现,图 5(a)中的带 状晶形貌对应于组织演变的步骤(3),即此时未完成整 个动态再结晶的过程;图 5(b)中的等轴晶形貌对应于 步骤(4),此时已基本完成动态再结晶过程。由此不难 推断,图 5(b)对应的温升和有效应变高于图 5(a)所示 的情况,因此,其组织演变和有效结合的时间也更为 充分,这很好地解释了图 5(b)中涂层结合情况较优的 原因。进一步认为,不同粒子在碰撞过程中,由于其 力学性质、碰撞速度和碰撞角度等存在差异,导致粒 子不同部位处的局部温升、流变应力和温升温降速率 等也不尽相同,从而引起界面处不同微区内的再结晶 完成程度不同,最终导致微区组织的差异。

需要指出的是,本研究未发现界面熔化现象,扩 散机制对涂层结合的影响很小,这可以通过扩散公式 $\sqrt{D_{th}t}$ 半定量计算进行说明。通常,金属Ni在熔点附 近的互扩散系数 D_{th} 约为 10^{-15} ~ 10^{-13} m²/s,粒子的碰撞 时间 t 约为 10^{-7} s,因此碰撞过程中原子的扩散距离极 小,仅约 0.01~0.1 nm,扩散作用可以忽略。既然扩散 对涂层粒子间结合的贡献很小,那么上述动态再结晶 机制很可能是涂层结合的主要微观机制,即金属射流 破碎并挤出粒子表面的氧化膜后,在高压作用下产生 接触,发生高应变速率动态再结晶,使界面边缘的晶 格原子重新排列,形成同属于两个粒子的共同晶粒, 从而使粒子界面消失(见图 5(b)箭头A所指处)而产生 金属键合。

距粒子界面稍远的区域,其应变、应变率较界面 处大幅降低,这一区域的变形方式更类似于较低应变 速率下的SPD技术,如表面机械研磨处理(SMAT)、等 通道角挤压(ECAP)和超音速喷丸(USSP)等。对于纯 Ni,其层错能较高,约为 155 mJ/m^{2[15]},一般认为, 高层错能金属的塑性变形和晶粒细化主要是依靠位错 运动实现^[16-17]。TAO等^[17]对SMAT过程中的位错运动 机制进行了详细描述,这一机制与图 3~5 中界面稍远 处所示的大量位错墙、位错缠结形貌相吻合。与SMAT 过程不同,冷喷涂中粒子并未受到多方向载荷的重复 作用,而基本上只受到一次性大塑性变形,晶粒细化 程度主要取决于局部区域内的塑性变形量。由于距离 界面越近,塑性变形量越大,因此,位错运动导致的 晶粒细化也越明显。

此外,粒子界面两侧组织差异的原因可能是由于 碰撞粒子与被碰撞粒子的变形程度不同造成的,但限 于实验手段,难以作进一步分析。

4 结论

 1) 冷喷涂 Ni 涂层低倍组织均匀,但在粒子尺寸 范围内,微观组织却有明显差异:粒子界面处,微观 组织以带状晶和等轴晶为主,且界面两侧的组织有所 不同;界面附近以位错墙、位错缠结形貌为主,且距 离界面越近,晶粒细化越明显。

 2) 界面处组织的演变机制主要是高应变速率动 态再结晶机制,而距界面稍远处的组织演变机制主要 是位错运动导致的晶粒细化机制。

REFERENCES

- AJDELSZTAJN L, JODOIN B, SCHOENUNG J M. Synthesis and mechanical properties of nanocrystalline Ni coatings produced by cold gas dynamic spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3/4): 1166–1172.
- [2] CHOI H, YOON S, KIM G, JO H, LEE C. Phase evolutions of bulk amorphous NiTiZrSiSn feedstock during thermal and kinetic spraying processes[J]. Scripta Materialia, 2005, 53(1): 125–130.
- [3] STOLTENHOFF T, BORCHERS C, GÄRTNER F, KREYE H. Microstructures and key properties of cold-sprayed and thermally sprayed copper coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(16/17): 4947–4960.
- [4] LI C J, LI W Y. Deposition characteristics of titanium coating in cold spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 167(2/3): 278–283.
- [5] KIM H J, LEE C H, HWANG S Y. Fabrication of WC-Co coatings by cold spray deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 191(2/3): 335–340.
- [6] ASSADI H, GÄRTNER F, STOLTENHOFF T, KREYE H. Bonding mechanism in cold gas spraying[J]. Acta Materialia, 2003, 51(15): 4379–4394.
- [7] GRUJICIC M, ZHAO C L, DEROSSET W S, HELFRITCH D. Adiabatic shear instability based mechanism for particles/ substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process[J]. Materials and Design, 2004, 25(8): 681–688.
- [8] 李文亚,李长久,王豫跃,杨冠军. 冷喷涂 Cu 粒子参量对其 碰撞变形行为的影响[J]. 金属学报,2005,41(3):282-286.
 LI Wen-ya, LI Chang-jiu, WANG Yu-yue, YANG Guan-jun.
 Effect of parameters of cold sprayed Cu particles on its impacting behavior[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2005, 41(3): 282-286.
- [9] SCHMIDT T, GÄRTNER F, ASSADI H, KREYE H.

Development of a generalized parameter window for cold spray deposition[J]. Acta Materialia, 2005, 54(3): 729–742.

- [10] SAMPATH S, JIANG X Y, MATEJICEK J, PRCHLIK L, KULKARNI A, VAIDYA A. Role of thermal spray processing method on the microstructure, residual stress and properties of coatings: an integrated study for Ni-5 wt%Al bond coats[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 364(1/2): 216–231.
- [11] BORCHERS C, GÄRTNER F, STOLTENHOFF T. Microstructural and macroscopic properties of cold sprayed copper coatings[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(12): 10064–10070.
- [12] BORCHERS C, GÄRTNER F, STOLTENHOFF T, KREYE H. Microstructural bonding features of cold sprayed face centered cubic metals[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(8): 4288-4292.
- [13] BORCHERS C, GÄRTNER F, STOLTENHOFF T, KREYE H. Formation of persistent dislocation loops by ultra-high strain-rate deformation during cold spraying[J]. Acta Materialia, 2005, 53(10): 2991–3000.

- [14] NESTERENKO V F, MEYERS M A, LASALVIA J C, BONDAR M P, CHEN Y J, LUKYANOV Y L. Shear localization and recrystallization in high-strain, high-strain-rate deformation of tantalum[J]. Mater Sci Eng A, 1997, 229(1/2): 23-41.
- [15] NIE X L, WANG R H, YE Y Y, ZHOU Y M, WANG D S. Calculations of stacking fault energy for fcc metals and their alloys based on an improved embedded-atom method[J]. Solid State Communications, 1995, 96(10): 729–734.
- [16] WU X, TAO N, HONG Y, XU B, LU J, LU K. Microstructure and evolution of mechanically-induced ultrafine grain in surface layer of Al-alloy subjected to USSP[J]. Acta Materialia, 2002, 50(8): 2075–2084.
- [17] TAO N R, WANG Z B, TONG W P, SUI M L, LU J, LU K. An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment[J]. Acta Materialia, 2002, 50(18): 4603–4616.

(编辑 陈爱华)