

冷喷涂单颗粒铜在铝基体上的显微结构研究

马广璐^{1,2}, 孔令艳¹, 李铁藩¹, Nuria Cinca², Josep M. Guilemany², 熊天英¹

(1. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 巴塞罗那大学 热喷涂中心(CPT), 加泰罗尼亚 巴塞罗那 08028, 西班牙)

摘 要: 采用冷喷涂法在铝(Al)基体上沉积单颗粒铜(Cu), 利用聚焦离子束/电子束(FIB/SEM)系统精确定位并原位制备了完整单个颗粒 Cu 沉积在 Al 基体上的透射样品, 分析其显微结构及形成原因。实验结果表明, 撞击过程中温度与应力分布不均匀, 导致沉积 Cu 颗粒不均匀形变。Cu/Al 界面受影响较大: 颗粒动能转化为形变能和热能, 打破了界面处氧化膜, 使界面附近温度迅速升高, 发生动态再结晶, 生成金属间化合物 Cu_9Al_4 ; Cu 颗粒内距界面越远的区域, 受温度和应力的影响越小, 其变形主要是通过晶体内位错增殖和移动; 沉积颗粒顶部, 远离 Cu/Al 界面, 几乎不受应力和温度影响, 保持原始显微结构。

关键词: 聚焦离子束; 透射; Cu-Al; 冷喷涂颗粒形变

中图分类号: TG146.1⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)04-1166-08

20 世纪 80 年代, Alkhirov 等^[1]发现金属粉末随超音速气流沉积在基体表面, 提出冷喷涂技术。目前, 各国研究人员对冷喷涂技术进行了多方面的研究^[2], 如冷喷涂设备的设计与改进^[3]、工艺参数的选择^[4,5]、功能涂层制备方法的开发^[6,7]、冷喷涂沉积机理的研究^[4,8-14]等。

其中, 冷喷涂沉积机理是研究热点之一^[8,9]。Assadi 等^[10]通过模拟 Cu/Cu 体系提出绝热剪切失稳(ASI)假说, 认为当颗粒速率高于临界速率时, 撞击界面发生 ASI, 颗粒与基体形成稳定结合^[4,10]。目前, ASI 是冷喷涂粒子沉积的重要条件已得到一定认可。由此可能导致的沉积机制分为三类: 机械结合^[11,12]、物理结合^[13]和冶金结合^[13,14]。但这些都无法完美揭示冷喷涂沉积机理。另外, 粉末的形貌^[15]及性质^[16]、基体的硬度^[9,17-20]、氧化层^[21,22]、粗糙度^[23-26]和热导率^[4,27]等对沉积行为都有重要影响, 因此冷喷涂沉积机理还未形成统一的理论。

为了避免后续颗粒的影响, 冷喷涂单颗粒样品经常用于研究冷喷涂机理^[28]。但是常用冷喷涂粉末粒径小于 50 μm , 沉积后难以精确定位加工得到高质量截面形貌。FIB/SEM 系统兼具 FIB 的蚀蚀功能和 SEM 的成像能力^[29]。其中, FIB 通过离子束轰击样品表面来实现加工^[30]。因此, 利用 FIB/SEM 可以有效制备冷喷涂单颗粒及其附近基体的 TEM 样品。目前, 有报

道利用 FIB/SEM 系统研究冷喷涂单颗粒沉积行为。如 King 等^[31]利用该系统加工、观察冷喷涂 Cu 颗粒沉积 Al 基体横截面, 得到微米尺度形貌相; Kim 等^[32]制备单颗粒钛/不锈钢试样, 用 TEM 进行了纳米尺度分析; Trompeter 等^[12]研究 NiCr/Al 体系, 对界面区域进行了 SEM 和 TEM 分析。但是国内鲜有利用 FIB/SEM 进行冷喷涂沉积行为研究的报道。

本研究采用 FIB/SEM 双束系统制备了单颗粒 Cu 沉积在 Al 基体上的横截面 TEM 样品, 对其不同位置进行显微结构观察和电子衍射花样分析, 探讨了冷喷涂过程中 Cu 颗粒的沉积行为。

1 实 验

喷涂材料铜粉(纯度 $\geq 99.95\%$, Flame Spray Technologies)粒径范围 18~43 μm 。基体采用纯铝板(1XXX 系统纯铝)。用 KINETICS® 4000 冷喷涂系统设备制备单颗粒沉积样品。喷涂试验参数: 工作气体氮气(N_2), 气体温度 400 $^\circ\text{C}$, 气体压力 3 MPa, 喷涂距离 40 mm, 喷枪移动速率 1000 mm/s。冷喷涂前将基体材料切割成 20 mm $\times$ 50 mm $\times$ 5 mm 样品, 磨削、抛光至 1 μm 金刚石抛光液(≥ 8000 目)。原料铜粉截面抛光, 用腐蚀液(5 g FeCl_3 + 2 g HCl + 98 mL 乙醇)室温蚀刻 5~20 s。

FIB/SEM 系统(FEI 公司, Quanta™ 3D DualBeam™)

收稿日期: 2017-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(50971127, 50902131)

作者简介: 马广璐, 女, 1986 年生, 博士生, 中国科学院金属研究院, 辽宁 沈阳 110016, 电话: 024-23971811, E-mail: mglhit@163.com

制备 TEM 样品。沉积铂(Pt)作保护层,离子束选用 Ga⁺。分析透射电子显微镜(Jeol JEM2100)观察样品形貌及显微结构;采用透射电子显微镜(FEG JEOL 2010F (S))分析截面氧元素(O)分布。X 射线荧光光谱仪(Philips 公司, MagiX PRO PW2440)分析基体成分。显微硬度计(Matsuzawa MTX-a)测试表面硬度,压力 1 N。

2 实验结果

冷喷涂 Cu 粉末为球形或类球形颗粒 (图 1a)。蚀刻后颗粒的金相照片 (图 1b) 说明 Cu 颗粒内部为尺寸均匀的等轴晶,这是气体雾化法制备的粉末的典型形貌结构。依据 Borchers 等^[33]对气体雾化法制纯铜球形颗粒进行的 TEM 观测结果,可以推断原料颗粒中含高密度位错 (10¹²/cm²),且无孪晶。荧光光谱法测得基体成份列于表 1,其中 Al 含量(质量分数)高于 99.5%,且基体的显微硬度(HV)为 270±20 MPa,所以可以确定基体材料为工业纯铝(1xxx 系)。

利用 FIB/SEM 系统观察沉积在 Al 上的 Cu 颗粒整体形貌。如图 2a 示,颗粒撞击留下边沿呈射流状的垂直井壁,而 Cu 颗粒表面没有明显变化。这说明在冷喷涂过程中 Al 基体发生了强烈的塑性变形。图 2b 展

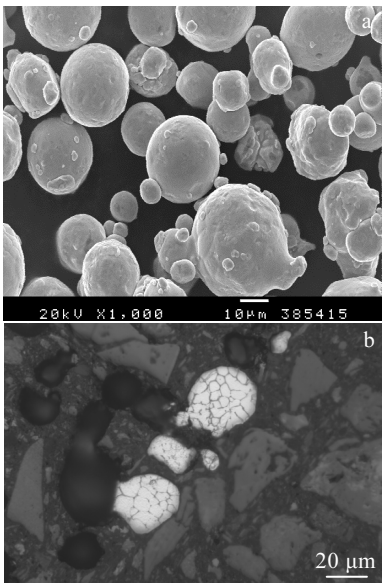


图 1 冷喷涂 Cu 粉末形貌图和横截面

Fig.1 Morphology (a) and cross section (b) of the feedstock powder

表 1 Al 基体中各元素含量

Table 1 Element content of aluminum substrate (ω/%)						
Si	Cu	Mg	Fe	Zn	Mn	Al
0.15	0.01	0.01	0.14	<0.01	<0.01	Bal.

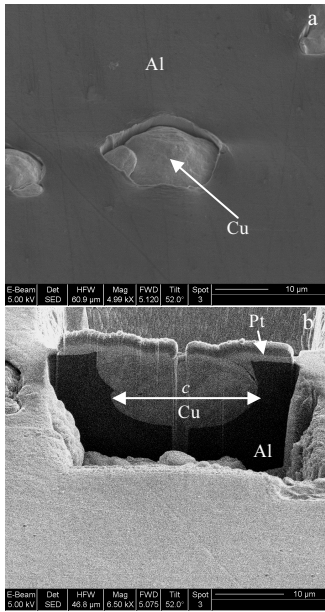


图 2 沉积在 Al 基体上的 Cu 颗粒整体形貌

Fig.2 SEM images of single Cu particle deposited on Al substrate: (a) the chosen particle and (b) its cross-section

示了沉积 Cu 颗粒的横截面。颗粒截面呈椭圆形,其面积为 177.9 μm²,长轴长度 *c* 为 21 μm。计算得到 Cu 颗粒的原始直径为 15 μm。利用公式(1)计算得到 Cu 颗粒的扁平度为 1.4。这表示 Cu 颗粒的整体变形程度较小。图 2 与 King 等^[31]报道的 Cu 颗粒沉积在 Al 基体上的形貌相似: Cu 颗粒形变相对较小, Al 基体形变明显,这是由于 Cu 的弹性模量、硬度和密度都高于 Al; Cu/Al 界面中心处都有空隙,是由于发生了回弹;而不同的冷喷涂参数和粉末粒径导致撞击速率不同,因此井深和回弹孔隙不同。另外,嵌入基体的 Cu 颗粒如 Grujicic 等的模拟结果显示,沿垂直撞击方向伸长^[11],但并未与基体形成铆钉结构。

扁平度 = $\frac{\text{变形后长轴长度}}{\text{颗粒原始直径}}$

(1)

图 3 为 FIB 制备的 TEM 样品整体形貌图。如图中所示,黑色部分是支撑样品的板筋,深灰色部分为 Cu 颗粒,浅灰色部分是 Al 基体,在 Cu 颗粒上方颜色均匀的灰色部分是残留的 Pt。

图 4a 为图 3 中 I 区域的局部放大图,展示了颗粒/基体界面中心区域的形貌。图中可见明显空隙,说明颗粒撞击基体后发生了回弹。界面中心区域 Cu 颗粒内部存在大量片层状组织。这种组织长约数百纳米、宽约数十纳米,沿相同方向有序排列,与撞击方向近似成 45°。同时,此区域对应的衍射花样(图 4b)中

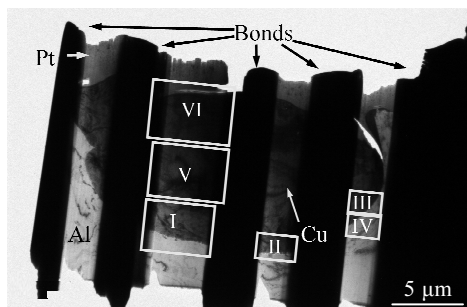


图 3 FIB 制备的 TEM 样品整体形貌

Fig.3 Morphology of the whole TEM specimen prepared by FIB

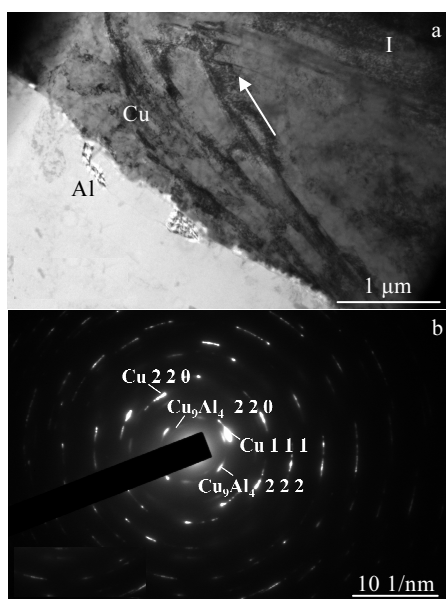


图 4 界面中心区域(图 3 所示 I 区域)的局部放大图及对应的选区衍射花样

Fig.4 TEM image (a) and the corresponding SAED pattern (b) of central interface area in copper particle marked by I in Fig.3

出现不完全连续的多晶衍射环,说明选区内存在大量小晶粒,晶粒的取向比较一致,晶界角度较小。推测这种含小晶粒(图 4a 中箭头所示区域)的片层状组织为剪切带。另外,小晶粒也分布在片层状组织和 Cu/Al 接触面之间的界面区域。除 Cu 的衍射花样外,在图 4b 中还出现了较弱的金属间化合物 Cu_9Al_4 或 CuAl_2 的衍射环,由于前者在 800 °C 以下的自由能更低,认为形成的金属间化合物是 Cu_9Al_4 。

图 5a 为图 3 中 II 区域的局部放大图。由界面中心移向侧面,该区域 Cu-Al 的结合依然是不连续的,但结合面积逐渐增加。界面区域 Cu 颗粒内部微观形貌与图 4a 相似,有大量片层状组织。图 5b 是图 5a 中

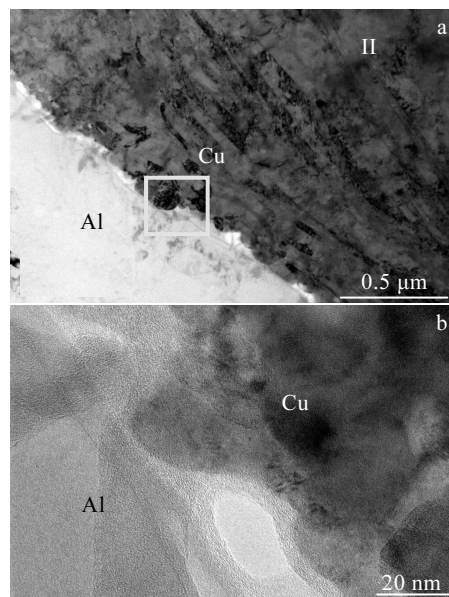


图 5 界面区域(图 3 所示 II 区域)的局部放大图及图 5a 所示部分的局部放大图

Fig.5 TEM image of interface part marked by II in Fig.3 (a) and the enlarged TEM image of the area marked by the rectangle in Fig.5a (b)

方框区域的局部放大图,显示了 Cu-Al 之间存在纳米尺寸的小晶粒和第三相,结合图 4b 的分析结果,可以确定 2 种材料形成了金属间化合物 Cu_9Al_4 。

图 6a 为图 3 中 III 区域的局部放大图,所示为颗粒一侧的界面区域。该区域内的晶粒尺寸差异较大:图 6a 方框内有含高密度位错的大晶粒;圆圈区域内有大量细小晶粒,因为其衍射花样(图 6b)为不连续的多晶衍射环。此外,分析选区衍射花样后发现区域内有 Cu、Al 和二者的氧化物。

图 7a 为图 3 中 IV 区域的局部放大图。图中箭头指示深色部分是位错缠结。图 7b 是界面附近基体部分的衍射花样(图 7a 中圆圈所选位置),呈规则排列。

通常 Al 表面覆盖着致密 Al_2O_3 膜,冷喷涂颗粒的冲击使部分氧化膜破裂。为确定 Cu-Al 间的氧含量及成分,利用高角度环行暗场像(HAADF)结合电子能量损失谱(EELS)(图 8)分析了界面氧元素含量。图 8b 左图所示,在界面中心区域,Cu-Al 间有与二者衬度不同的第三相,而该区域的 Cu 颗粒内有大量与界面切线约呈 45°的晶界;由 EELS 分析可知(图 8b 右图),图 8b 左图中所示位置没有 O 元素,即界面中心区域 Cu-Al 间没有氧化物。这说明图 8b 左图中的第三相是金属间化合物 Cu_9Al_4 。图 8a、8c 中所示位置分别在 Cu-Al 界面的两侧,颗粒与基体之间也有明显的

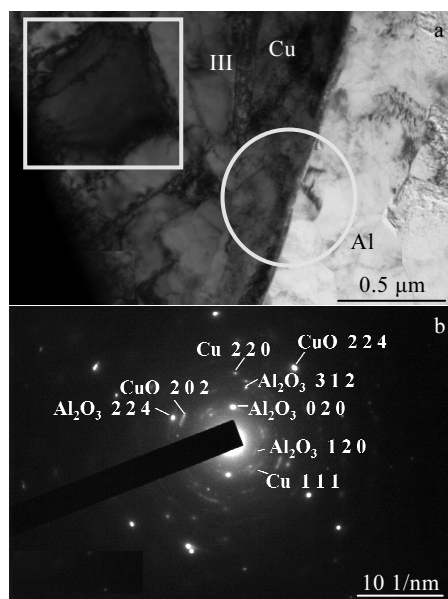


图6 颗粒两侧界面部分(图3所示III区域)的局部放大图及图6a中圆圈区域对应的选区衍射花样

Fig.6 TEM image of the interface marked by III in Fig.3 (a) and SAED pattern of the area marked by circle in Fig.6a (b)

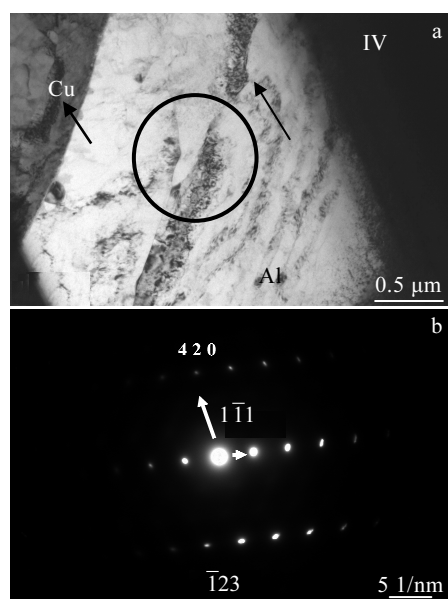


图7 近界面基体部分(图3所示IV区域)的局部放大图及图7a中圆圈区域的选区衍射花样

Fig.7 TEM image of the substrate near the interface marked by IV in Fig.3 (a) and SAED pattern of the area marked by circle in Fig.7a

颗粒状第三相, 经 EELS 分析为厚度 45 nm 的氧化铝。这与图 4、图 6 得到的结果一致。

图 4~7 所示 Cu-Al 界面区域各位置形貌组织不同。此外, Cu 颗粒内距界面不同距离处的形貌结构也不同。

图 9a 为图 3 中 V 区域的局部放大图, 展示了 Cu 颗粒中心区域的形貌结构。选区衍射花样(图 9b)说明图 9a 中圈内是铜单质, 大量密度不同的位错缠结位于颜色较深的区域。图 9c 是图 9a 方框区域的局部放大图, 在图中可以看到晶界(箭头所示位置)和少量薄片状组织。该组织一端连接晶界, 长度约几百纳米到十几微米, 而厚度只有十几纳米, 与撞击方向垂直。由于实验中使用的 Cu 颗粒杂质元素含量低, 因此该组织可能是孪晶相。

图 10 为图 3 中 VI 区域的局部放大图, 展示了 Cu 颗粒顶端部分的形貌。如图所示, 在 Cu 颗粒顶部, 只能看到衬度不同的阴影即不同密度的位错。这说明 Cu 颗粒顶部晶粒未明显受到沉积过程影响。

3 分析与讨论

对比图 3~10, 沉积的 Cu 颗粒不同区域存在密度不同的位错缠结, 且显微结构也有明显区别。在界面

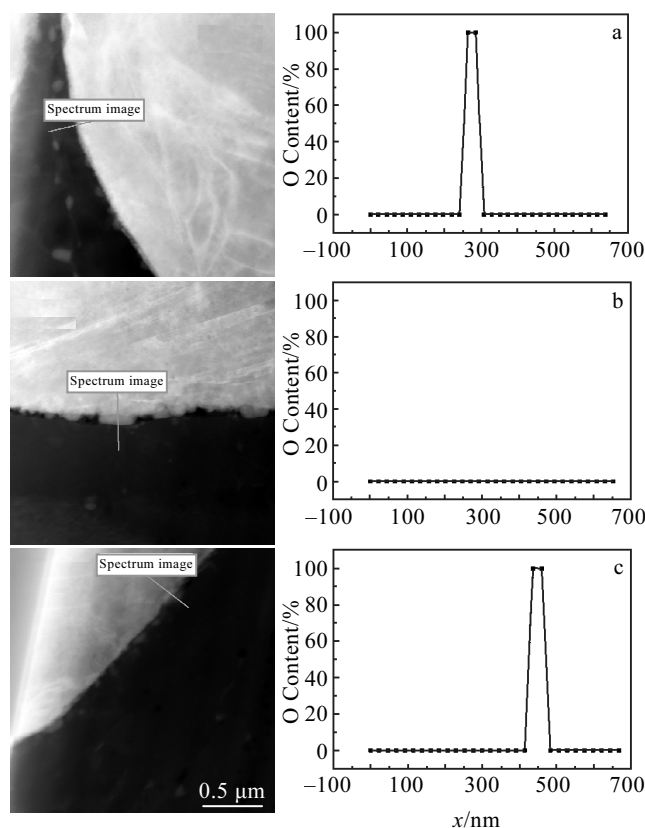


图8 Cu-Al 界面的高角环形暗场像(左侧图)以及标记位置的 O 含量线扫描的 EEL 谱

Fig.8 HAADF images and the corresponding EEL spectra of Cu-Al impact zones on the left (a), center (b) and right (c)

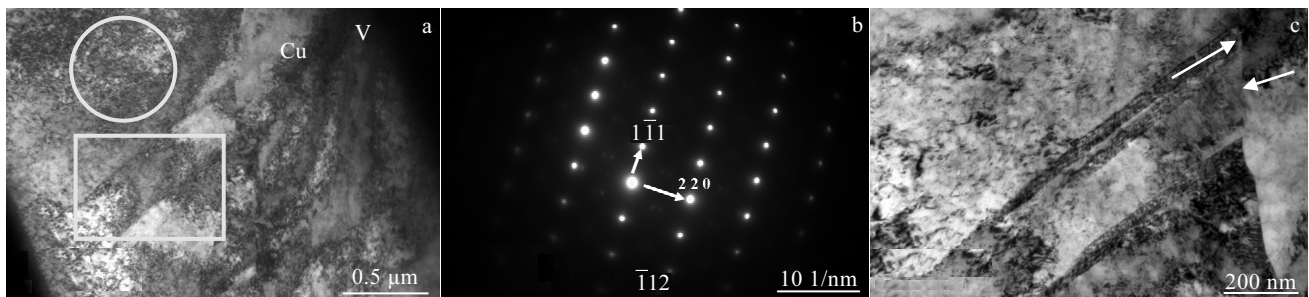


图 9 Cu 颗粒中心区域 (图 3 所示 V 区域) 的局部放大图, 图 9a 中圈内部分的选区衍射花样以及图 9a 中方框区域的放大图

Fig.9 TEM images of centre part in copper particle marked by V in Fig.3 (a), SAED pattern of circled region in Fig.9a (b), and enlarged TEM image of the area marked by rectangle in Fig.9a (c)

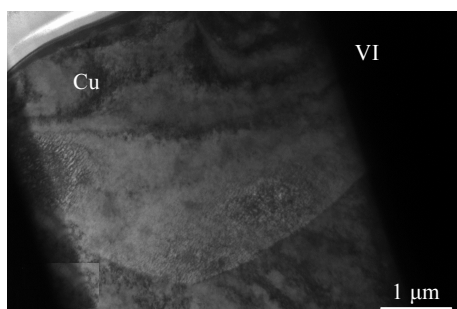


图 10 Cu 颗粒顶部 (图 3 所示 VI 区域) 的 TEM 照片

Fig.10 TEM image of top part in Cu particle marked by VI in Fig.3

中心区域有回弹造成的孔隙, Cu-Al 接触形成了金属间化合物 Cu_9Al_4 , Cu 颗粒内部有平行片层组织和大量细晶, 并可能有孪晶存在; 大晶粒和小晶粒同时存在颗粒侧面的界面区域; 在颗粒的中心区域有少量薄片状组织; 颗粒顶部几乎未受到影响。沉积 Cu 颗粒内部的不均匀形变是由于沉积过程中温度与应力场的不均匀分布。

冷喷涂过程中, Cu 颗粒以超临界速率撞击基体, 颗粒的动能转化为形变能并放出热。根据 Grujicic 等的研究^[13], 冷喷涂颗粒的沉积过程在 100 ns 内完成; 而 Schmidt 等^[34]模拟的结果显示颗粒沉积导致的热影响范围局限于界面附近。这表明由于冷喷涂颗粒沉积时间短、沉积过程中热影响范围小, 因此沉积过程满足绝热剪切失稳的条件。另外, Rahmati 和 Ghaei^[35]对比了 6 种模拟冷喷涂单颗粒 Cu 沉积的模型, 指出利用包括 J-C 模型在内的 5 种常用模型模拟得到的温度分布趋势一致: 首先, 6 种模型得到的结果都是颗粒两侧界面温度高, 越靠近界面中心温度越低, 界面区域温度最低点就在界面中心, 因此该位置被称为“南

极点”^[4]; 其次, 模拟结果都是接触面温度最高, 温度沿颗粒径向方向逐渐下降。

除了沉积过程中温度的不均匀分布, 应力场的不均匀分布也是导致 Cu 颗粒内部各部分微观结构不同的原因之一。其中, 颗粒底部中心部分受到的压应力最大, 回弹时回弹力也最大; 越靠近颗粒底部两侧的位置, 受到的压应力越小, 流变应力较大^[35]; 界面上的切应力在与撞击方向成 45° 的方向最大; 越远离颗粒与基体界面的位置, 受到的应力越小^[34]。

Cu 颗粒两侧与 Al 基体结合紧密, 没有明显缝隙。Yokoyama 等^[36]的研究表明, 冷喷涂沉积过程中颗粒两侧界面的温度比界面中心高, 变形量更大, 结合更紧密, 这与本实验结果相吻合。颗粒沉积过程中产生的热量使界面局部快速升温, 而能到达更高温度的晶粒就有更多时间进行微观结构的演变。与本实验参数相似的冷喷涂模拟实验^[34]得到的界面最高温度可达 1000°C , 超过 Al 的熔点 (660°C), 接近 Cu 的熔点 (1080°C), 且远高于两者的再结晶温度。由此推测界面两侧处的基体材料发生了熔化而与颗粒产生粘接, 并且颗粒与基体都发生了再结晶, 生成细小的等轴晶。其次, 由于界面侧面应变速率高, 因此接触面上的氧化膜没有完全破碎和被挤出, 而是残留 Cu-Al 间, 阻碍了金属间化合物的形成和物理结合、冶金结合等结合方式发生, 因此 Cu 颗粒侧面与基体的结合主要是机械结合^[11]。另外, 受较高温度影响的区域非常狭窄, 如图 6a 所示, 大晶粒中所处位置曾受到的应力小, 温度低, 因此大晶粒内只有高密度位错, 未形成亚晶。这里的温度相对界面处较低, 但根据模拟结果^[35], 温度应高于图 4a 所示区域。

在冷喷涂沉积过程中, 高速应变使界面中心区域材料表面的氧化膜破裂, 露出新鲜的金属表面; 而界面上的切应力将破碎的氧化物带走, 产生干净的表面,

并在较高的压力下形成物理结合, 该过程和 Grujicic 等^[13]的模拟结果吻合。另外, 因为“南极点”现象, 界面中心区域温度较低, 无法达到 Cu 的熔点, 所以在沉积过程中 Cu 颗粒底部保持固态; 但是, 依然有可能达到 Al 的熔点, 液态 Al 与新鲜的 Cu 表面接触, 生成金属间化合物 Cu_9Al_4 。界面中心区域内的 Cu 晶粒在冲击载荷与剪切力的共同作用下, 沿剪切力方向形成了片层状组织, 随后应变中产生的位错缠结使其碎片化。在距 Cu-Al 接触面大约 $0.2\sim 1\ \mu\text{m}$ 之间升高的温度和降温速率不足以维持较长时间的再结晶温度, 因此保留了明显的片层状组织。而近接触面的部分受到更高的应力, 发生更高速率应变, 使晶粒内应力迅速增高, 同时温度较高, 可达到动态再结晶温度并保持一段时间, 发生了动态再结晶, 因此该区域出现大量的细小晶粒。当颗粒动能全部转化, 接触压力近乎为零时, 颗粒和基体中的弹性应变能以颗粒回弹动能的形式释放, 接触面出现间隙、空洞等缺陷。

界面附近较为复杂的显微结构可以利用一种基于力学辅助的旋转式动态再结晶机制来解释^[33, 37]。图 11 是动态再结晶显微结构的演化过程示意图^[37]。起初,

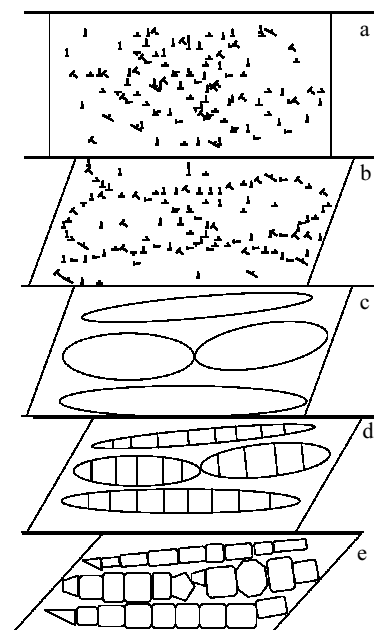


图 11 动态再结晶显微结构的演变示意图

Fig.11 Microstructural evolution during dynamic re-crystallization of the rotational type: (a) randomly distributed dislocations form, (b) elongated dislocation cells develop during dynamic recovery, (c) elongated grains has been formed, (d) break up, and (e) form small equiaxed grains in a recrystallized microstructure^[37]

开始形成细长的位错胞, 然后它们逐渐形成细长的晶胞, 这类晶胞被拆分成小的亚胞后形成细小等轴晶粒的再结晶组织。随机分布的位错可以在受影响较小的 Cu 颗粒顶部找到(如图 10 所示), 而且原料颗粒中没有孪晶相, 说明原料粉末中结构与图 11a 相符; 图 6a 中的方框内颗粒内部出现位错墙, 对应图 11b; 图 5a 和图 4a 中有细长的片层状晶胞可以对应图 11c、11d; 图 5b 中纳米尺度的晶粒可以对应图 11e。

通过分析 Cu 颗粒内部不同位置的衍射花样, 可以进一步佐证上述理论。首先, Cu 颗粒两侧的界面区域(图 6b)中小晶粒 Cu 的 (111) 晶面间距为 $0.212\ \text{nm}$, 标准 PDF 卡片中 Cu 的 (111) 晶面间距为 $0.209\ \text{nm}$, 误差小于 3%, 推测 Cu 颗粒两侧界面区域进行了较充分的局部再结晶退火, 再结晶消除了晶体的内应力。然后, 分析界面附近距接触面几百纳米的基体的选区电子衍射花样(图 7b)保持有序排列, 计算得到晶面间距为 $0.237\ \text{nm}$, PDF 卡片中 Al 的 (111) 面间距为 $0.234\ \text{nm}$ 。这说明除接触面周围的小区域外, 基体材料能够保持原有的晶格参数, 几乎未受到冷喷涂造成的温度和应力影响。同时, 界面中心及附近区域内多晶 Cu 的 (111) 晶面间距约为 $0.217\ \text{nm}$ (图 4c), 说明该区域的小晶粒内残余应力大于 Cu 颗粒两侧界面区域的小晶粒, 这可能是由于“南极点”附近温度低于颗粒两侧界面区域, 使该区域高于再结晶温度的时间较短, 内应力没有完全转化。Cu 颗粒中部近界面区域的电子衍射花样(图 9)也是规则排列的点阵, 测算得到 (111) 晶面间距为 $0.225\ \text{nm}$ 。该区域内的晶粒发生了点阵畸变, 计算得该区域内应变约为 6.1%。

由于绝热剪切失稳过程只发生在极小的范围内且 Cu 在室温下有很强的动态回复, 因此在 Cu 颗粒的中部和顶部可以看到的主要是不同密度的位错结构, 位错主要为胞状位错和位错墙。Cu 颗粒中部近界面区域的晶粒内部的位错运动与增殖, 但温度较低无法充分滑移并形成晶界, 因此晶粒内积攒了大量内应力, 从而出现了点阵畸变。而 Cu 颗粒顶部区域远离 Cu-Al 界面, 温度和应力对该区域几乎没有影响。

Cu 的层错能是 $45\ \text{mJ/m}^2$, Al 的层错能是 $166\ \text{mJ/m}^2$ ^[38]。层错能低材料在发生变形时的主要软化机制是再结晶, 这是因为层错能越低, 出现层错几率越大, 形成的扩展位错的宽度也越大, 难以束集, 所以交滑移困难, 只能再结晶^[38]。但是, 颗粒中心位置的晶粒几乎未受到明显热影响, 无法达到再结晶温度。在低温高应变速率的情况下, 纯铜中的位错运动受到抑制, 滑移难以进行, 当位错密度达到饱和后可能产生孪晶变形。

4 结 论

1) 沉积在 Al 基体上的 Cu 颗粒形变不明显, Al 基体形变显著; Cu 颗粒内部显微结构随着与界面间距离增加, 出现近纳米尺寸的小晶粒、片层状组织和含高密度位错的大晶粒交错组成的微观结构特征。这是颗粒内温度与应力的不均匀分布导致的。Cu 颗粒内顶部晶粒的形变机制以位错运动、增殖为主。

2) 在 Cu 颗粒中部, 位错密度达到饱和的部分出现细长的晶胞; 越接近界面, 片层组织密度越高; 在界面区域发生了绝热剪切失稳, 出现了与撞击方向呈 45° 的剪切带。接触面上由于撞击导致的温度急剧升高和材料表面氧化膜破裂, 出现了动态再结晶并生成金属间化合物 Cu₉Al₄。由于回弹力的作用, 界面中心区域的金属间化合物存在间隙。另外, 破碎的氧化膜随着基体的变形被挤出, 但是一部分留在 Cu-Al 界面两侧的区域, 这些氧化物碎片会影响颗粒与基体的结合质量。

参考文献 References

- [1] Alkhimov A P, Kosarev V F, Papyrin A N. *Soviet Physics Doklady*[J], 1990, 35(12): 1047
- [2] Tokarev A O. *Met Sci Heat Treat*[J], 1996, 38(3): 136
- [3] Li W Y, Liao H L, Douchy G *et al. Mater Design*[J], 2007, 28(7): 2129
- [4] Schmidt T, Gärtner F, Assadi H *et al. Acta Mater*[J], 2006, 54(3): 729
- [5] Zhang D, Shipway P H, McCartney D G. *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2008, 21(4): 1
- [6] Li Wenya(李文亚), Yu Min(余 敏). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2010, 39(5): 95
- [7] Kim H J, Lee C H, Hwang S Y. *Surf Coat Techn*[J], 2005, 191(2-3): 335
- [8] Moridi A, Hassani-Gangaraj S M, Guagliano M *et al. Surf Eng*[J], 2014, 30(6): 369
- [9] Wu X K, Zhang J S, Zhou X L *et al. Science China Technological Sciences*[J], 2012, 55(2): 357
- [10] Assadi H, Gärtner F, Stoltenhoff T *et al. Acta Mater*[J], 2003, 51(15): 4379
- [11] Grujicic M, Saylor J R, Beasley D E *et al. Appl Surf Sci*[J], 2003, 219(3-4): 211
- [12] Trompetter W J, Markwitz A, Hyland M *et al. J Therm Spray Techn*[J], 2005, 14(4): 524
- [13] Grujicic M, Zhao C L, DeRosset W S *et al. Mater Design*[J], 2004, 25(8): 681
- [14] Li W Y, Zhang C, Guo X P *et al. Appl Surf Sci*[J], 2007, 254(2): 517
- [15] Jodoin B, Ajdelsztajn L, Sansoucy E *et al. Surf Coat Techn*[J], 2006, 201(6): 3422
- [16] Zhou Xianglin(周香林), Su Xianrong(苏贤涌), Cui Hua(崔华) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2008, 44(11): 1286
- [17] Bae G, Xiong Y M, Kumar S *et al. Acta Mater*[J], 2008, 56(17): 4858
- [18] Yin S, Suo X K, Su J Q *et al. J Therm Spray Techn*[J], 2014, 23(1-2): 76
- [19] Gao P H, Li C J, Yang G J *et al. Appl Surf Sci*[J], 2010, 256(7): 2263
- [20] Zhang D, Shipway P H, McCartney D G. *ITSC 2003*[C]. Florida: ASM International, 2003: 45
- [21] Christoulis D K, Guetta S, Guipont V *et al. J Therm Spray Techn*[J], 2011, 20(3): 523
- [22] Hussain T, McCartney D G, Shipway P H *et al. J Therm Spray Techn*[J], 2009, 18(3): 364
- [23] Richer P, Jodoin B, Taylor K *et al. ITSC 2005*[C]. Basel: ASM International, 2005: 193
- [24] Makinen H, Langeborn J, Vuoristo P. *ITSC 2007*[C]. Beijing: ASM International, 2007: 31
- [25] Sakaki K, Tajima T, Li H *et al. ITSC 2004*[C]. Osaka: ASM International, 2004: 358
- [26] Marrocco T, McCartney D G, Shipway P H *et al. J Therm Spray Techn*[J], 2006, 15(2): 263
- [27] King P C, Jahedi M. *ITSC 2010*[C]. Singapore: ASM International, 2010: 4
- [28] Van Steenkiste T H, Smith J R, Teets R E. *Surf Coat Techn*[J], 2002, 154(2-3): 237
- [29] Kamino T, Yaguchi T, Hashimoto T *et al. Introduction to Focused Ion Beams*[M]. New York: Springer US, 2005: 229
- [30] Yu Huajie(于华杰), Cui Yimin(崔益民), Wang Rongming(王荣明). *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*(电子显微学报)[J], 2008, 27(3): 243
- [31] King P C, Zahiri S H, Jahedi M. *Acta Mater*[J], 2008, 56(19): 5617
- [32] Kim K H, Watanabe M, Kuroda S. *J Therm Spray Techn*[J], 2009, 18(4): 490
- [33] Borchers C, Gärtner F, Stoltenhoff T. *J Appl Phys*[J], 2003, 93(12): 10 064
- [34] Schmidt T, Assadi H, Gärtner F *et al. J Therm Spray Techn*[J], 2009, 18(5-6): 794
- [35] Rahmati S, Ghaei A. *J Therm Spray Techn*[J], 2014, 23(3): 530

- [36] Yokoyama K, Watanabe M, Kuroda S *et al. Mater Trans*[J], 2006, 47(7): 1697
- [37] Andrade U, Meyers M A, Vecchio K S *et al. Acta Metall Mater*[J], 1994, 42(9): 3183
- [38] Hu Gengxiang(胡赓祥), Cai Xun(蔡珣). *Fundamentals of Materials Science*(材料科学基础)[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2000: 166

Microstructure of Copper Particle Deposited on Aluminum by Cold Spray

Ma Guanglu^{1,2}, Kong Lingyan¹, Li Tiefan¹, Nuria Cinca², Josep M. Guilemany², Xiong Tianying¹

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(2. Thermal Spray Center (CPT), University of Barcelona, Barcelona 08028, Spain)

Abstract: The aim of the paper is to explore the deformation mechanism of particles in cold spray. Focused ion beam/scanning electronic microscopy (FIB/SEM) system was employed to prepare a TEM specimen of a whole copper particle on aluminum substrate on wipe test. Through analyzing the microstructure of the TEM sample, the result indicates that the inhomogeneous deformation of Cu particles is due to the inhomogeneity of stress field and temperature. During the impact, the kinetic energy of particles transforms to deformation energy and heat, which breaks the alumina layer and increases the temperature quickly. Because of high temperature and strain rate, re-crystallization happens in Cu near the interface and intermetallic compound Cu_9Al_4 is obtained on the interface. The farther the grains are from the interface, the less the influence on them. Heat or stress field have little effect on the grains far away from the interface, especially on the top of particle.

Key words: FIB; TEM; Cu-Al; deposition behavior of cold spray

Corresponding author: Kong Lingyan, Ph. D., Associate Professor, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971719, E-mail: lykong@imr.ac.cn