

纳米 AT13 陶瓷喷涂层结合强度的分形维数表征

华绍春^{1)†} 王汉功¹⁾ 汪刘应¹⁾ 张 武²⁾ 刘 顾¹⁾

1) 第二炮兵工程学院, 西安 710025)

2) 北京清河大楼, 北京 100085)

(2007 年 5 月 5 日收到, 2007 年 6 月 17 日收到修改稿)

应用分形维数对微弧等离子喷涂纳米 AT13 涂层的界面进行研究, 结果表明, 随喷涂电流的增加, 纳米 AT13 涂层的界面分维不断增大, 其结合强度也不断提高. 随着氩气压力的增加, 纳米 AT13 涂层的界面分维和结合强度都先增大后减小. 界面分维 D 可用于表征涂层结合强度 σ , σ 随 D 的增大而增大, 且 $\ln(\sigma)$ 与 D 之间呈近似线性关系: $\ln(\sigma) = 17.6D - 26.2$.

关键词: 纳米涂层, 分形数维, 界面, 结合强度

PACC: 8115R, 0555

1. 引 言

等离子喷涂陶瓷涂层具有良好的耐磨、耐蚀、抗高温氧化性能, 在航空航天、石油化工、机械制造领域中具有广阔的应用前景^[1-4]. 但是, 由于陶瓷涂层与基体的结合性能较差, 断裂失效严重制约了陶瓷涂层的广泛应用. 陶瓷涂层的断裂多发生于涂层与基体的结合界面, 这是因为结合界面是材料物理、化学性质发生空间突变的二维区域, 是涂层的最薄弱部位. 近年来, 国内外学者对分形理论在材料表界面方面进行了大量研究^[5-13], 结果表明: 具有自相似结构的分形现象广泛存在于材料的表界面之中. 文献 [11, 12] 对 Al_2O_3 陶瓷涂层结合界面的分形进行了研究, Amada^[11] 认为结合强度与界面分维之间存在较好的相关性, 而 Bahbou^[12] 将结合强度与界面分维进行了线性拟合, 却发现结合强度和分维的相关性较差. 然而, 他们仅限于对结合强度和界面分维的数值计算, 并没有从理论上分析它们之间的关系. 实际上, 涂层结合强度与界面分维之间并不是简单的线性关系. 本文采用微弧等离子喷涂制备了纳米 AT13 陶瓷涂层, 探讨了不同工艺参数对涂层结合强度和界面分维的影响规律, 理论分析了涂层结合强度与

界面分维之间的联系, 并实验研究了两者之间的关系.

2. 实验方法

2.1. 实验材料

基材为 45 # 低碳钢, 喷涂粉末为美国 inframat 公司生产的纳米结构 S2613S ($Al_2O_3 : TiO_2 = 87:13$, 简称 AT13), 其成分组成见表 1.

表 1 纳米 AT13 粉末成分

成分	Al_2O_3	TiO_2	ZrO_2	CeO_2	其他
重量比 (%)	77.7	11.4	5.69	4.30	0.91

2.2. 实验方法

喷涂设备使用自行研制开发的微弧等离子喷涂系统. 喷涂前, 试样先进行除油、除锈、喷砂等预处理, 然后采用中心轴向送粉方式进行喷涂. 喷涂工作气体使用 Ar, Ar 流量为 $0.25 m^3/h$, 送粉气为 N_2 , N_2 流量为 $0.1 m^3/h$, N_2 压力为 0.2 MPa, 喷涂距离为 40 mm, 涂层厚度控制为 300—400 μm , 喷涂电流和 Ar 压力的选择见表 2.

† E-mail: huashaochun@163.com

表 2 纳米 AT13 涂层的喷涂工艺参数

组号	1	2	3	4	5
喷涂电流/A	100	120	150	150	150
氩气压力/MPa	0.3	0.3	0.3	0.4	0.5

涂层试样经镶样、研磨后,通过 JSM-6460 型扫描电子显微镜进行显微组织观察.涂层的结合强度测试,参照 ASTM C663-69 对偶拉伸实验法标准进行,在 Instron1195 型电子拉伸试验机进行试验,加载速度为 1 mm/min.拉伸试样粘接胶是上海合成树脂研究所生产的 E-7 胶.

3. 实验结果

纳米 AT13 涂层结合强度测试时,每组取 5 个试样,将测试的平均值作为涂层的结合强度,见表 3.图 1 是在每组中任意取一个试样的电子拉伸实验机载荷-位移曲线.从图中观察发现,对陶瓷脆性材料,在裂纹临界扩展前载荷-位移曲线是直线,裂纹一开始扩展试样就断裂.

表 3 纳米 AT13 涂层的结合强度

组号	1	2	3	4	5
结合强度/MPa	20.4	24.6	32.3	42.4	33.8

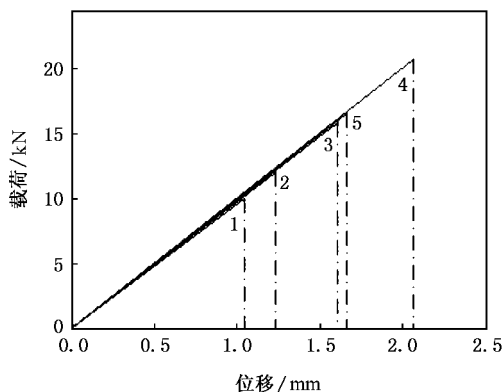


图 1 载荷-位移曲线

通过扫描电子显微镜对纳米 AT13 涂层显微组织进行观察,发现涂层的界面形貌具有分形特征,即具有统计意义上的自相似性.将涂层显微组织灰度图利用 Matlab 图像处理技术,对灰度图进行二值化处理和边界提取,可得涂层与基体之间的界面形貌.图 2 为喷涂电流 150A,Ar 压力为 0.3 MPa 条件下,显微组织灰度图经 Matlab 图像处理过程:图 2(a)是显微组织灰度图,图 2(b)是二值化黑白图像,图

2(c)是提取的涂层结合界面.

将 5 组试样的涂层显微组织灰度图进行界面提取,利用盒子维法对界面进行分维计算,其结果见表 4.图 3 是喷涂电流 150 A,Ar 压力为 0.3 MPa 条件下涂层界面的尺码 ϵ 与盒子数 $N(\epsilon)$ 对数图, $\ln(\epsilon)$ 与 $\ln(N(\epsilon))$ 之间存在较好的线性关系,表明涂层与基体的结合界面具有分形特征.

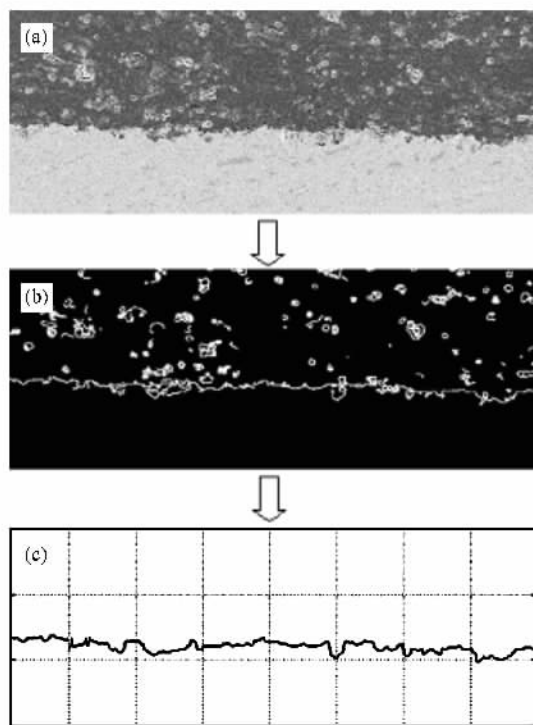
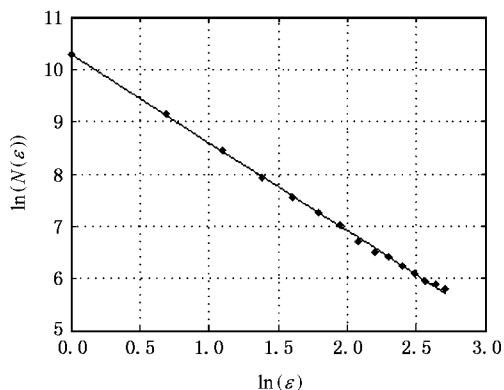


图 2 Matlab 图像处理

表 4 纳米 AT13 涂层界面的分维

试样	1	2	3	4	5
分维	1.658	1.678	1.689	1.700	1.686

图 3 150 A 0.3 MPa, $D=1.689$ 涂层界面 ϵ 与 $N(\epsilon)$ 的对数图

4. 讨 论

4.1. 喷涂参数对结合强度与界面分维的影响

纳米 AT13 涂层的界面分维计算与结合强度测试结果表明:当 Ar 压力为 0.3 MPa,喷涂电流从 100 A 增加到 150 A 时,界面分维从 1.658 增加到 1.689,其结合强度也从 20.4 MPa 增加到 32.4 MPa. 随喷涂电流的增加,等离子射流的温度升高,热焓值增加,使粒子的加热温度得到提高,但粒子速度并没有明显的提高,粒子在射流区滞留的时间也没有明显减少.因此,适当地增加喷涂电流,可以在基本不减少粒子有效加热时间的情况下,提高粒子加热温度,使粒子熔化更加充分,增大涂层界面分维,提高涂层结合强度.

喷涂电流为 150 A,Ar 压力从 0.3 MPa 增加到 0.4 MPa 时,界面分维从 1.689 增加到 1.700,其结合强度也从 32.3 MPa 增加到 42.4 MPa.随 Ar 压力的增加,等离子射流的速度增大,喷涂粒子的速度得到一定的提高,粒子在射流中的相对加热时间减少,粒子温度有所降低,但是在粒子充分熔化的条件下,粒子的温度和速度相比,粒子速度对涂层的结合强度起主导作用.因此,在一定范围内 Ar 压力的增加,喷涂粒子的速度得到提高,使涂层的界面分维和结合强度增大.

但是,Ar 压力增加到 0.5 MPa 时,涂层界面分维从 1.700 减小到 1.686,其结合强度也从 42.4 MPa 减小到 33.8 MPa.随 Ar 压力进一步增加,喷涂粒子速度有较大幅度的提高,粒子在射流中的加热时间大大减少,粒子温度剧烈下降,粒子熔化不充分,使涂层的界面分维和结合强度降低.

4.2. 结合强度与界面分维的关系

涂层结合强度是指单位面积的涂层从基体上剥落下来所需要的力.参照美国 ASTM C663-69 对偶拉伸试验法标准,涂层的结合强度为

$$\sigma = \frac{P}{A_0}, \quad (1)$$

式中, P 为拉伸断裂时的最大载荷, A_0 为涂层与基体的结合面积.

在拉伸断裂过程中,只有当外界提供的能量大于临界裂纹扩展力时,裂纹才能扩展.对陶瓷脆性材料,在裂纹临界扩展前载荷-位移曲线是直线,这时

外力 F 由零增至最大载荷 P 做的功 W 变成弹性应变能储存起来,其值就是载荷-位移曲线下三角形面积,即

$$W = \frac{P\delta}{2}, \quad (2)$$

式中 δ 为弹性应变.

根据胡克定律,得

$$\delta = \frac{\sigma_1}{E}, \quad (3)$$

$$\sigma_1 = \frac{P}{A_0} = \sigma, \quad (4)$$

式中 σ_1 为应力, E 为材料的杨氏模量.

对陶瓷脆性材料,裂纹一开始扩展试样就断裂,这时储存的弹性应变能就完全释放出来,供给裂纹扩展^[14].裂纹扩展的动力就是释放的弹性变形能

$$W = GA_0, \quad (5)$$

其中 G 是裂纹扩展单位面积外界提供的能量.

由(1)~(5)式,有

$$\sigma^2 = 2EG. \quad (6)$$

根据 Griffith 能量平衡理论,裂纹扩展的临界条件为

$$G = 2\gamma, \quad (7)$$

式中 γ 为单位面积上的表面能.

在传统的断裂力学中,总是把裂纹看成是一条直线,把断裂面看成是平坦的二维平面.但是实际的断裂表面是粗糙而不规则的,其断裂表面的真实面积应为 $(L(\epsilon)/L_0(\epsilon)) \times 1$,其中 $L(\epsilon)$ 与 $L_0(\epsilon)$ 分别表示裂纹扩展的不规则路径与直线路径的长度, ϵ 是测量裂纹时的码尺长度^[15].由于 $L(\epsilon)$ 具有分形性质,所以 $L(\epsilon)$ 与 ϵ 无关.于是(7)式修改如下:

$$G = 2\gamma L(\epsilon)/L_0(\epsilon). \quad (8)$$

Mandelbrot 根据 Koch 曲线的自相似性得到曲线的总长度^[14]

$$L(\epsilon) = L_0(\epsilon)\epsilon^{1-D}, \quad (9)$$

式中 D 是断面的分维,即陶瓷涂层与基体结合界面的分维.

由(6)~(9)式,得

$$\sigma^2 = 4\gamma E \epsilon^{1-D}, \quad (10)$$

两边取对数,得

$$2\ln\sigma = \ln 4\gamma E + (1-D)\ln\epsilon. \quad (11)$$

对于同一种材料, γ , E 可以认为常数.当选取足够小的 ϵ ,使其等于裂纹扩展的最小步长,由于同一种材料在不同热处理工艺参数下,裂纹扩展步的最小步长变化很小,近似认为 ϵ 也为一常数,得

$$\ln \sigma = C - BD, \quad (12)$$

式中 B 和 C 为与材料和实验条件有关的常数.

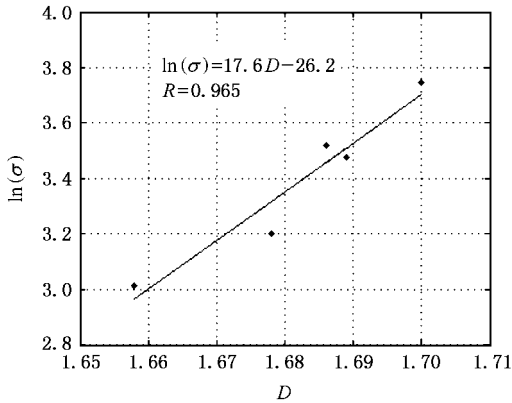


图4 $\ln(\sigma)$ 与 D 的线性关系图

根据结合强度 σ 与界面分维 D 的理论关系,将纳米 AT13 陶瓷涂层结合强度 σ 的对数与界面分维

D 进行线性拟合.从图 4 中可以发现, $\ln(\sigma)$ 与 D 之间呈近似线性关系, $\ln(\sigma) = 17.6D - 26.2$, 相关系数 $R = 0.965$, 与理论分析 σ 与 D 之间的关系相一致.

因此,界面分维 D 可以用于涂层结合强度 σ 的表征, $\ln(\sigma)$ 与 D 之间呈近似线性关系.

5. 结 论

随喷涂电流的增加,纳米 AT13 涂层的界面分维不断增大,其结合强度也不断提高.随着 Ar 压力的增加,纳米 AT13 涂层的界面分维和结合强度都先增大后减小.

界面分维 D 可以用于涂层结合强度 σ 的表征, σ 随分维 D 的增大而增大, $\ln(\sigma)$ 与 D 之间呈近似线性关系, $\ln(\sigma) = 17.6D - 26.2$, 相关系数 $R = 0.965$, 且与理论分析结果相一致.

- [1] Niu E W , Yan D R , He J N 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5535(in Chinese)[牛二武、阎殿然、何继宁 2006 物理学报 **55** 5535]
- [2] Lima R S , Marple B R 2005 *J. Thermal Spray Technology* **14** 397
- [3] Feng W R , Yan D R , He J N 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2399(in Chinese)[冯文然、阎殿然、何继宁 2005 物理学报 **54** 2399]
- [4] Znamirovski Z , Pawlowski L , Cichy T , Czarczynski W 2004 *Surf. Coat. Tech.* **187** 37
- [5] Horovistiz A L , Hein L R 2005 *Materials Letters* **59** 790
- [6] Kotowski P 2006 *Int. J. Fract.* **141** 269
- [7] Usov V V , Shkatulyak N M 2005 *Materials Science* **41** 62
- [8] Arseny K , Yuri P 2004 *Int. J. Fract.* **128** 271
- [9] Hong X G , Du L C , Ye M P , Weng Y X 2004 *Chin. Phys.* **13** 720

- [10] Amada S , Yamada H 1996 *Surf. Coat. Tech.* **78** 50
- [11] Amada S , Hirose T 1998 *Surf. Coat. Tech.* **102** 132
- [12] Bahbou M F , Nylen P , Wigren J 2004 *J. Thermal Spray Technology* **13** 508
- [13] Guido R , Robert B H 2004 *Surf. Coat. Tech.* **185** 215
- [14] Chu W Y , Su Y J , Gao K W *et al* 2004 *Fractal in Materials Science* (Beijing : Chemistry Industry Press) p189(in Chinese)[褚武扬、宿彦京、高克伟等 2004 材料科学中的分形(北京:化学工业出版社)第 189 页]
- [15] Li S G , Wu J T 2002 *Fractal and Wavelet*(Beijing : Science Press) p182(in Chinese)[李水根、吴纪桃 2002 分形与小波(北京:科学出版社)第 182 页]

The adhesives strength of nanostructured AT13 ceramic coatings characterized by fractal dimension

Hua Shao-Chun^{1)†} Wang Han-Gong¹⁾ Wang Liu-Ying¹⁾ Zhang Wu²⁾ Liu Gu¹⁾

¹⁾ Xi 'an Hi-Tech Research Institute , Xi 'an 710025 , China)

²⁾ Multi-storied Building of Qinhe , Beijing 100085 , China)

(Received 5 May 2007 ; revised manuscript received 17 June 2007)

Abstract

Fractal dimension has been applied to study the interface of nanostructured AT13 coatings deposited by micro-plasma spraying. The result shows that the higher the spraying current , the greater the fractal dimension and adhesive strength. Fractal dimension and adhesive strength increase firstly and then decrease with increase of Ar flow rate. Fractal dimension can be used to characterize adhesive strength of the coatings. Adhesive strength increases with rising of fractal dimension. There is a proximate linear relationship between the logarithm of adhesive strength and fractal dimension : $\ln(\sigma) = 17.6D - 26.2$.

Keywords : nanostructured coating , fractal dimension , interface , adhesives strength

PACC : 8115R , 0555