基于分形理论的超音速等离子喷涂层 界面结合行为研究^{*}

陈书赢1) 王海斗1)† 徐滨士1) 康嘉杰1)2)

(装甲兵工程学院,装备再制造技术国防科技重点实验室,北京 100072)
 2)(中国地质大学(北京),工程技术学院,北京 100083)
 (2014年3月25日收到;2014年4月7日收到修改稿)

为研究结合界面形貌与涂层体系结合强度之间的关系,采用超音速等离子喷涂设备制备 Fe 基合金涂层, 选用 (Ni, Al) 涂层作为黏接底层. 通过改变 Ar 气流量,获得不同粗糙表面的黏接底层. 采用对偶件拉伸法测 量复合合金涂层体系的结合强度,同时引入分形理论对结合界面形貌进行定量表征,结果表明: 黏接底层能 显著提高涂层的结合强度,随着 Ar 气流量的升高,黏接底层表面分形维数不断降低,涂层体系的结合强度则 呈现出先增大后减小的趋势.

关键词: 等离子喷涂, 结合强度, 界面形貌, 分形 **PACS:** 68.35.-p, 68.35.bd, 68.35.Np, 68.90.+g

1引言

涂层/薄膜(以下统一称涂层)能够极大地提升 材料表面的性能,因而在航空航天、机械制造等许 多领域具有广泛的应用前景^[1,2].由于涂层/基体 结合界面是其理化特性发生突变的二维空间,许多 表面覆有涂层的零部件往往由于涂层的脱黏失效 而导致其提前报废,极大地降低了零件及涂层性能 的发挥.例如,WC,NiCrBSi等涂层因具有优异的 耐磨性而被广泛用于齿轮、轧辊等零部件的性能提 升及表面修复,但是当结合强度不能满足需求时, 极易诱发严重的分层失效^[3,4];热障涂层可用于提 升发动机缸套内部的隔热能力,但是当结合强度不 高时,同样会导致涂层的失效,导致缸套的过早退 役^[5].因此,涂层/基体结合强度成为评价涂层质 量的一项重要指标^[6,7].

对于清洁的基体表面,影响涂层/基体结合强 度的主要因素包括结合界面形貌决定的机械嵌合

DOI: 10.7498/aps.63.156801

程度[8],涂层成分决定的冶金结合程度、粒子状态 (包括速度、浓度、熔融状态、单个粒子大小等)决定 的涂层质量^[9]、及涂层与基体热力学性能决定的 残余应力大小及形式等[10]. 合理选择热处理工 艺[11-13]、适当控制涂层厚度[14]及基体预热温度 均能有效减少涂层/基体结合界面的残余拉应力, 从而达到提升结合强度的目的. 通过制备黏接底 层^[15,16]、基体表面渗Al^[17]等手段在涂层/基体结 合界面形成冶金结合同样能够提升结合强度.涂 层/基体的界面形貌直接决定了涂层/基体机械嵌 合程度的高低,因此基体表面粗化也成为提升涂层 系统结合强度的重要手段[18].为了探索不同粗糙 形貌对结合强度的影响,一些学者分别通过改变喷 砂角度、喷砂压力、砂砾大小等角度展开大量研究. 结果表明,界面形貌显著影响结合强度,结合界面 越不规则、越粗糙、越复杂,涂层系统的结合强度越 高^[19,20]. 基于这一关系, 有学者尝试采用分形理论 定量表征结合界面的非线性形貌,并研究其与结合 强度之间的关系^[21-23].

© 2014 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 国家杰出青年科学基金(批准号: 51125023)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CB013405)、国家自然科学基金(批准号: 51275151)和北京市自然科学基金重大项目(批准号: 3120001)资助的课题.

[†]通讯作者. E-mail: wanghaidou@aliyun.com

Fe基合金涂层因具有硬度高、耐磨性好、价格 低廉等优点而被广泛用于零件表面的改性^[2].为 了提高Fe基合金涂层的结合强度,常采用(Ni, Al) 合金涂层作为黏接底层.在过去的研究中,黏接底 层对于提高涂层体系结合强度的研究主要是从其 能够与基体形成冶金结合的角度开展的,而关于黏 接底层的粗糙表面所提升的机械嵌合作用鲜有报 道.分形理论是研究非线性问题的有力工具^[24-27], 由于Fe基合金涂层/黏接底层界面形貌具有高度紊 乱、不规则的特征,因此,本文采用分形维数对界面 形貌进行定量表征,并探索了其与复合涂层体系结 合强度之间的关系.

2 实验方法

2.1 涂层制备

喷涂材料为水雾化法制备的多元Fe基合金粉 末,粉末成分及形貌分别如表1、图1所示.采用 HEPJet-1超音速等离子喷涂设备制备涂层,基体 材料为淬火45[#]钢.喷涂前,采用丙酮对基体表面 进行清洗,随后对基体表面进行喷砂粗化及预热 处理,粗化后的粗糙度为 $R_a = 3.2 \ \mu m$,预热温度 为12 °C.喷涂参数为: Ar 气 3.5 m³·h⁻¹, H₂ 气 0.6 m³·h⁻¹,送粉量 35 g·min⁻¹,喷涂距离 115 mm,喷 涂电流 390 A,喷涂电压 175 V.

表1 Fe基合金粉末化学成分(质量分数,%)

С	\mathbf{Cr}	Si	В	Mo	Fe
0.16	13.4	1.2	1.5	0.8	余



图1 Fe基合金粉末形貌

(Ni, Al)粉末在喷涂过程中能够发生自放热反应,在沉积至基体后能够持续放热,与基体形成微

冶金结合,从而有效提高涂层/基体结合强度,因而 常被用作热喷涂层的黏接底层.为了得到不同沉 积形貌的(Ni, Al)涂层,同时减少由于功率改变而 导致残余应力对实验结果的影响,在本组实验中, 通过改变Ar气流量增加粒子飞行速度的方式进行, 工艺参数见表2.

表2 (Ni, Al) 合金涂层制备参数

参数	$1^{\#}$	$2^{\#}$	$3^{\#}$	4#	$5^{\#}$
Ar 气流量/m ³ ·h ⁻¹	2.8	3.0	3.2	3.4	3.6
N_2 气流量/m ³ ·h ⁻¹	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
送粉率/g·min ⁻¹	40	40	40	40	40
喷涂距离/mm	130	130	130	130	130
喷涂电流/A	360	360	360	360	360
喷涂电压/V	150	150	150	150	150





随后采用 Nova NanoSEM450型场发射扫描电 子显微镜观察涂层及断口截面微观形貌.采用 Matlab程序提取 Fe基合金涂层/黏接底层、黏接底 层/基体结合界面曲线.采用芬兰Oseir公司生产的 Spraywatch-2i型热喷涂状态监控仪,在线监测粒 子状态,包括速度、温度.参照美国 ASTMC663-01 对偶件拉伸法标准测量涂层结合强度,其原理如 图 2 所示.

2.2 分形维数计算方法

界面结合曲线分形维数的计算属于二维轮廓 曲线分形维数的计算范畴,主要计算方法包括盒 计维数法、码尺法、均方根法、结构函数法等.本文 选用计算简便但应用较为广泛的盒计维数法^[28,29], 其原理如图**3**所示.

步骤1 采用扫描电镜获取典型结合界面 SEM 图, 如图3(a).

步骤2 采用 matlab 软件对 SEM 图进行二值 化处理, 如图 3 (b).

步骤3 提取结合界面曲线 (图3(c)), 采用不同边长 (测度)的盒子 (图3(d))覆盖曲线. 将盒子的测度分别记为*r*₁, *r*₂, *r*₃, …, *r_n*, 对应的盒子个数 (测数)分别为*N*(*r*₁), *N*(*r*₂), *N*(*r*₃), …, *N*(*r_n*).

从而得到一组坐标 $(r_1, N(r_1)), (r_2, N(r_2)), (r_3, N(r_3)), \dots, (r_n, N(r_n)).$

步骤4 采用最小二乘法拟合数据,得到直线的斜率即为曲线的分形维数,具体公式为

$$N_{\rm r}\left(A\right) \propto 1/r,$$
 (1)

$$\log N(r_n) = -D_{\rm b} \log(r_n) + C, \qquad (2)$$

式中, r_n 为测度, 即盒子的边长, $N(r_n)$ 为测数, 即 测度为 r_n 时所用盒子的个数, D_b 为分形维数, C 为 常数.



图 3 盒计维数法原理图 (a) 结合界面 SEM 图; (b) 结合界面二值化图; (c) 结合界面曲线; (d) 不同测度的盒子

3 结果与讨论

3.1 粒子状态

图4、图5分别为不同Ar气流量下,(Ni, Al)粒子温度、速度随时间变化曲线.图4表明,随着Ar 气流量的增加,粒子的速度不断升高,但是升高的 幅度有所减小,当Ar气流量为3.6 m³·h⁻¹时,粒子 的飞行速度的最大平均值为378 m·s⁻¹,较流量为 2.8 m³·h⁻¹时而言,升高16.6%.图5表明,当Ar气 流量由2.8 m³·h⁻¹升高至3.2 m³·h⁻¹时,粒子的平 均温度由2039 K增加到2182 K.随后开始下降,当 Ar气流量为3.6 m³·h⁻¹时,粒子的平均温度降至 2065 K.这是因为,Ar 气作为超音速等离子喷涂的 主气,主要作用为提供次气电离的热焓以及稳定等 离子弧.而等离子弧的主要热焓来自于N₂气.当 Ar 气流量增加时, 其提供的少量热焓使得等离子 弧的温度升高, 同时在一定程度上增大N₂气的电 离度, 从而进一步提高等离子弧的温度. 但是, 随 着其流量的进一步增加, 次气的浓度明显降低, 电 离度减小, 从而导致等离子弧温度的降低.



图4 不同 Ar 气流量下粒子速度随时间变化曲线



图5 不同Ar气流量下粒子温度随时间变化曲线

3.2 结合强度测试结果

采用拉伸法测量涂层结合强度,每组实验测量 5个试件,取平均值作为最终结果,如表3所示.可 以发现(图6),随着Ar气流量的增加,涂层的结合 强度呈现先增大后减小的趋势. 图7为典型的涂层 脱黏位置的截面形貌,可以发现,涂层系统的断裂 位置均在Fe基合金涂层与黏接底层的结合界面附 近,即黏接底层的近表面及Fe基合金涂层的近底 面,与文献[30] 描述较为一致. 这是因为, 黏接底层 与基体之间的结合主要为喷涂粒子高速撞击基体 后产生的机械嵌合、以及粒子沉积至涂层表面之后 Ni、Al元素发生自放热反应所形成的微冶金结合, 而Fe基合金涂层与黏接底层之间的结合主要以机 械嵌合为主.并且,与Fe基合金粒子沉积过程的骤 冷相比,黏接底层由于稳步减少的自放热反应,能 够有效降低涂层的冷却速率,从而减少残余拉应力 的产生.因此Fe基合金涂层与黏接底层的结合强 度要明显低于黏接底层与基体之间的结合强度. 在 涂层的拉伸试验中,一方面,裂纹在结合能力相对 较差的Fe合金涂层与黏接底层的界面萌生并扩展; 另一方面,在黏接底层与Fe基合金涂层内部的孔



图 6 涂层结合强度与 Ar 气流量之间关系

隙处易形成应力集中,诱发裂纹的萌生及扩展.当 界面处的裂纹与涂层内部微缺陷处的裂纹连接成 片后,裂纹失稳扩展并最终导致了涂层的脱黏.

表3 涂层结合强度及涂层/黏接底层界面曲线分形维数

试样	1	2	3	4	5
Ar 气流量/m ³ ·h ⁻¹	2.8	3.0	3.2	3.4	3.6
结合强度/MPa	35.1	47.3	44.6	39.5	36.3
分形维数	1.425	1.403	1.351	1.314	1.293



图 7 涂层脱黏截面形貌图

3.3 分形维数表征结果

根据涂层脱黏位置的特点可以发现,涂层体系 结合强度的大小主要取决于结合最薄弱的Fe基合 金涂层与黏接底层界面的结合状态.因此,本文主 要采用分形维数对结合界面曲线的复杂状态进行 分析,以研究其与涂层体系结合强度之间的关系.

图8(a1)—(a5)为各试样涂层与黏接底层截 面SEM图像,采用Matlab软件将其转换为二值 图(图8(b₁)--(b₅)),并提取出结合界面形貌曲线 (图8(c₁)—(c₅)). 图9为1[#]参数制备试样结合界 面的分形维数拟合直线,采用相同方法计算其余界 面曲线的分形维数,结果如表3所示.可以看出,当 Ar 气流量为2.8 m³·h⁻¹时,结合曲线的分形维数 最大,为1.425. 随着Ar气流量的不断增大,结合曲 线的分形维数不断降低,当Ar气流量为3.6 m³·h⁻¹ 时达到最小值.即随着Ar气流量的减小,黏接底层 表面形貌更加复杂、不规则. 这是因为, 在超音速等 离子喷涂过程中,熔融粒子高速撞击基体或已成型 的涂层表面之后,在极短的时间内经历熔融润湿、 扁平铺展以及少量的反弹飞溅等过程,而后以10⁶ K·s⁻¹的速度急剧冷却^[31],当Ar气流量升高时,粒 子动能增大,铺展更佳,成型的涂层更为致密,表面 更为平整.



图 8 Fe 基合金涂层/黏接底层结合界面曲线提取过程示意图



图 9 涂层/黏接底层界面分形维数拟合曲线

3.4 界面形貌与结合强度之间关系探讨

熔融粒子与粗糙表面形成的机械结合主要可 以总结为五大类:嵌入型、锚合型、咬合型、铺展型、 复合型^[32,33].如图10所示,嵌入型出现在明显凹 坑的表面,能够有效增大与覆层之间的接触面积. 锚合型主要出现在局部有弧钩状空隙的表面,根据 孔洞特点,可以分为全锚合与非全锚合,此种结合 形式对结合强度提升效果最为明显.咬合型是指 粒子裹覆在有较大凸起的表面,能够有效承受界面 剪切应力.铺展型出现在表面相对较为平整的部 位,这一部分的机械结合效果较差,粒子在冷却过程中极易形成间隙裂纹.复合型则是以上几种基本类型的组合,如嵌入型与包覆型结合为锯齿状的界面等.



图 10 机械结合类型 (a) 嵌合型; (b) 半锚合型; (c) 全 锚合型; (d) 咬合型; (e) 铺展型; (f) 复合型

图 11 反应了涂层体系结合强度与其分形维数 之间的关系.可以看出,当分形维数由1.293升高 至1.403时,涂层体系的结合强度由36.3 MPa升高

至47.3 MPa. 这是因为,分形维数越大,Fe基合金 涂层与黏接底层结合界面越不规则、越复杂. 涂层 与黏接底层的结合方式以锚合型、嵌入型等机械结 合能力较大的方式出现的概率更大.同时,裂纹沿 结合界面扩展时所需经历的路程更加曲折,扩展难 度加大.因此,Fe 基复合合金涂层体系的结合强度 随着结合界面分形维数的增加而不断增大. 当分 形维数升高至1.425时,结合强度下降至35.1 MPa. 分析认为,结合界面形貌在一定程度上能够反应黏 接底层内部孔隙状态, 当其分形维数过高时, 说明 黏接底层内部存在大量孔隙. 在受到拉应力的作用 时,易在孔隙处形成应力集中,诱发裂纹的萌生及 扩展,大大增加了裂纹增殖的概率和速度,从而降 低了涂层的结合强度.因此,当分形维数小于1.403 时,其可以近似认为结合强度随分形维数的增大而 增加: 当分形维数与大于1.403时, 可以认为结合强 度随分形维数的增加而呈几何级数减少,即这一部 分的工艺参数是不合理的.



图 11 涂层/黏接底层界面分形维数与结合强度之间关系 曲线

4 结 论

1. 采用 (Ni, Al) 作为黏接底层能够在涂层/基体的结合界面上形成微冶金结合,同时由于黏接底层的粗糙形貌能够显著提高Fe基涂层与黏接底层的机械结合能力,从而显著提高涂层体系的结合强度.

2. 随着Ar气流量的改变, 黏接底层的表面形 貌及内部孔隙发生显著变化. Ar气流量过小时, (Ni, Al)粒子的温度、速度都非常低, 涂层内部孔隙 较多, 因而涂层体系的整体结合强度较低. 随着Ar 气流量的进一步增加, 黏接底层内部孔隙逐渐减 小, 表面形貌逐渐趋于平整, 涂层体系的结合强度 则是先急剧增大, 而后逐渐减小. 3. 拉伸试验表明,涂层的断裂位置主要在Fe 基合金涂层与(Ni, Al) 黏接底层结合界面的附近, 即(Ni, Al)涂层的近表层或Fe基合金涂层的近底 层. 因此可以选用涂层/黏接底层界面分形维数 预测涂层体系的结合强度. 当分形维数小于1.403 时, 二者呈现良好的正相关关系; 当分形维数大于 1.403时, 结合强度随分形维数的增大呈几何级数 下降.

参考文献

- Blink J, Farmer J, Choi J, Saw C 2009 Metallurgical and Materials Transaction A 40 1344
- [2] Piao Z Y, Xu B S, Wang H D, Wen D H 2013 Applied. Surface Science 266 420
- [3] Stewart S, Ahmed R 2003 Surface & Coatings Technology 172 204
- [4] Stewart S, Ahmed R 2005 Surface & Coatings Technology 190 171
- [5] Masakazu O, Satoshi Y, Yasuhiro Y, Kazuhiro O, Hiroyuki W, Masayuki A 2013 International Journal of Fatigue 53 33
- [6] Zhang Y K, Kong D J, Feng A X, Lu J Z, Zhang L H, Ge T 2006 Acta Phys. Sin. 55 2897 (in Chinese) [张永 康, 孔德军, 冯爱新, 鲁金忠, 张雷洪, 葛涛 2006 物理学报 55 2897]
- [7] Zhang Y K, Kong D J, Feng A X, Lu J Z, Ge T 2006 Acta Phys. Sin. 55 6008 (in Chinese) [张永康, 孔德军, 冯爱新, 鲁金忠, 葛涛 2006 物理学报 55 6008]
- [8] Li J X, Zhang Y M, Wu G F, Han Y, Ma X J 2008 Rare Metal Materials and Engineering 37 495 (in Chinese)
 [李健学, 张玉梅, 吴国锋, 憨勇, 马晓洁 2008 稀有金属材料 与工程 37 495]
- [9] WU H, Li H J, Lei Q, Fu Q G, Ma C, Yao D J, Wang Y J, Sun C, Wei J F, Han Z H 2011 Applied Surface Science 257 5566
- [10] Lima C R C, Guilemany J M 2007 Surface & coatings Technology 201 4694
- [11] Abdullah C K, Hasan D, Yilmaz K 2013 Engineering Failure Analysis 32 16
- [12] Liang T X, Liu Y Q, Zhang S J 2004 Rare Metal Materials and Engineering 33 1341 (in Chinese) [梁彤祥, 刘 杨秋, 张世骥 2004 稀有金属材料与工程 33 1341]
- [13] Xu N, Zhang J, Hou W L, Quan M X, Li R D, Chang X C 2009 Acta Metallurgica Sinica 45 943 (in Chinese)
 [徐娜, 张甲, 候万良, 全明秀, 李荣德, 常新春 2009 金属学 报 45 943]
- [14] Gu L J, Fan X Z, Zhao Y, Zou B L, Wang Y, Zhao S M, Cao X Q 2012 Surface & Coating Technology 206 4403
- [15] Kang J J, Xu B S, Wang H D, Wang C B 2014 Tribology International 73 47
- [16] Chen X M, Yi D Q, Li X P, Wang Y R, Liu H Q 2011 Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy 26 464 (in Chinese) [陈响明, 易丹青, 李秀萍, 王以任, 刘会群 2011 粉末冶金材料科学与工程 26 464]

156801-6

- [17] Wang Q, Lan D Y, Xuan Z Z, Liu C H 2007 Transactions of the China Welding Institution 28 61 (in Chinese) [王 强, 兰冬云, 宣兆志, 刘成会 2007 焊接学报 28 61]
- [18] Mohammadi Z, Moayyed A A Ziaei, Sheikh A M 2007 Journal of Materials Processing Technology 194 15
- [19] Bahbou M F, Nylén P, Wigren J 2004 Journal of Thermal Spray Technology 13 508
- [20] Sen D, Naveen M C, Rao D S, Sundararajan G 2010 Journal of Thermal Spray Technology 19 805
- [21] Shigeyasu A, Tohru H 2000 Surface & Coatings Technology 130 158
- [22] Wang L Y, Wang H G, Hua S C, Cao X P 2006 Rare Metal Materials and Engineering 35 291 (in Chinese)
 [汪刘应, 王汉功, 华绍春, 曹小平 2006 稀有金属材料与工程 35 291]
- [23] Hua S C, Wang H G, Wang L Y, Zhang W, Liu G 2008
 Acta Phys. Sin. 57 1241 (in Chinese) [华绍春, 王汉功,
 汪刘应, 张武, 刘顾 2008 物理学报 57 1241]
- [24] Cai J C 2014 Chin. Phys. B 23 044701

- [25] Li X F, Chu Y D, Zhang H 2012 Chin. Phys. B 21 030203
- [26] Guo L, Cai X 2009 Chin. Phys. Lett. 26 088901
- [27] Bi F, Li C F 2013 Chin. Phys. Lett. 30 010306
- [28] Tang Z L, Yang X N, Li J D 2011 Acta Phys. Sin. 60 056401 (in Chinese) [唐智灵, 杨小牛, 李建东 2011 物理学 报 60 056401]
- [29] Huo Y L, Zhang G S, Lv S H, Yuan P 2013 Acta Phys.
 Sin. 62 059201 (in Chinese) [火元莲, 张广庶, 吕世华, 袁 萍 2013 物理学报 62 059201]
- [30] Peng Y, Zhang C, Zhou H, Liu L 2013 Surface & Coatings Technology 218 17
- [31] Li L, Kharas B, Zhang H, Sampath S 2007 Materials Science and Engineering A 456 35
- [32] Shigeyasu A, Tohru H 1998 Surface & Coatings Technology 102 132
- [33] Shigeyasu A, Hiroshi Y 1996 Surface & Coatings Technology 78 50

Investigation on the bonding behavior of the interface within the supersonic plasma sprayed coating system based on the fractal theory^{*}

Chen Shu-Ying¹⁾ Wang Hai-Dou^{1)†} Xu Bin-Shi¹⁾ Kang Jia-Jie¹⁾²⁾

(National Key Lab for Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)
 (School of Engineering and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)
 (Received 25 March 2014; revised manuscript received 7 April 2014)

Abstract

In order to investigate the relationship between the interfacial morphology of the coating system and its adhesion strength, the supersonic plasma spraying equipment is employed to fabricate Fe-based alloy coating. The (Ni, Al) coating is prepared as the undercoating with different flow of Ar gas, aiming at obtaining various rough morphologies. Interfacial morphologies of the coating system are quantificationally characterized by fractal dimension(FD). The pull-off method is used to test the adhesion strength. Result shows that the adhesion strength is obviously improved by fabricating an undercoating, and the FD of the interfacial morphology decreases with the increase of the flow rate of Ar gas, while the adhesion strength will be raised at the first beginning and then decreased to a certain value.

Keywords: plasma spray, adhesion strength, interfacical morphology, fractal PACS: 68.35.-p, 68.35.bd, 68.35.Np, 68.90.+g DOI: 10.7498/aps.63.156801

^{*} Project supported by the Distinguished Young Scholars of National Natural Science Foundation of China (NSFC) (Grant No. 51125023), the National Basic Research of China (Grant No. 2011CB013405), NSFC (Grant No. 51275151), Natural Science Foundation (NSF) of Beijing, China (Grant No. 3120001).

[†] Corresponding author. E-mail: wanghaidou@aliyun.com